

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Caracterização microestrutural e mecânica da liga de alta entropia
CrMnFeCoNi conformada por laminação**

Autor: Gustavo Henrique Sousa

Orientador: Professor Dr. Eric Marchezini Mazzer

Coorientador: Professor Dr. Guilherme Zepon

Dezembro/2019

Gustavo Henrique Sousa

**Caracterização microestrutural e mecânica da liga de alta entropia
CrMnFeCoNi conformada por laminação**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Professor Dr. Eric Marchezini Mazzer.

Coorientador: Professor Dr. Guilherme Zepon

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2019

S725c	Sousa, Gustavo Henrique. Caracterização microestrutural e mecânica de alta entropia CrMnFeCoNi conformada por laminação [recurso eletrônico] / Gustavo Henrique Sousa. - 2019. 1 recurso online (xvi, 68 f. : il., color.) : pdf. Orientador: Eric Marchezini Mazzer. Coorientador: Guilherme Zepon. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Bibliografia: f. 64-68. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader. 1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Ligas (Metalurgia) – Teses. 3. Laminação (Metalurgia) – Teses. 4. Microestrutura – Teses. I. Mazzer, Eric Marchezini. II. Zepon, Guilherme. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título. CDU: 669 (043)
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Caracterização Microestrutural e Mecânica da Liga de Alta Entropia CrMnFeCoNi Conformada por Laminação**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Gustavo Henrique Sousa**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Eric Marchezini Mazzer
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Leandro de Arruda Santos
Dr. (UFMG)

Prof. Witor Wolf
Dr. (UFMG)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 06 de dezembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar o meu caminho e tornar toda esta conquista possível e ao santo Padre Libério por me acalantar e dar força nos momentos mais críticos dessa jornada.

Ao Dr. Eric Marchezini Mazzer agradeço pela orientação e por todos os ensinamentos que contribuíram para meu crescimento acadêmico. Ao Dr. Guilherme Zepon agradeço pela coorientação, apoio e todo conhecimento compartilhado.

À CAPES agradeço pela concessão da bolsa que permitiu minha dedicação integral aos estudos e à pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Minas da UFMG, pela oportunidade de realização deste estudo, me ajudando a concretizar este sonho.

Aos amigos agradeço pelas parcerias, diálogos e compartilhamento das alegrias ao longo do processo de pesquisa. Em especial a Igor Cuzzuol, Dayana Garcia, Jorgimara Braga, Herbert Junior, Athos Araujo, Sebastião D'Ávila, Joaquim Costa, Ermani Lima e Helder Ferreira.

À minha família, Eduardo Barbosa, Flávia Cristina, Gabriel Almeida, Ione Aparecida, Geice Tonaco e Anne Francielly agradeço pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Sumário

RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Ligas de Alta Entropia.....	5
3.2 Os quatro efeitos principais atuantes nas Ligas de Alta Entropia.....	7
3.3 Efeito da alta entropia.....	8
3.4 Efeito da distorção severa da rede	9
3.5 Efeito da difusão lenta	10
3.6 Efeito coquetel.....	11
3.7 Ligas de alta entropia CrMnFeCoNi.....	12
3.8 Conformação por Spray.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Laminação a frio	26
4.3 Caracterização microestrutural e mecânica	27
4.3.1 Análise por Difração de Raios-X.....	27
4.3.2 Análise por Microscopia Ótica	28
4.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	28
4.3.4 Análise por EBSD.....	28
4.3.5 Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão	29
4.4 Ensaios mecânicos.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 Análise da Difração de Raios-X	31
5.2 Evolução microestrutural	33
5.3 Células de Discordâncias	43

5.4	Evolução da maclação e Hall-Petch Dinâmico.....	45
5.5	Propriedades mecânicas	50
5.6	Caracterização da superfície de fratura	59
6	CONCLUSÕES	62
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

Lista de Figuras

Figura 1: Capacidade da elevada entropia configuracional em suprimir a formação de compostos intermetálicos. Adaptado de [30].	8
Figura 2: Distorção severa da rede cristalina provocada pela diferença de tamanho atômico e de energias de ligação. Adaptado de [28].	9
Figura 3: Representação esquemática da variação de energia potencial durante a difusão [34, 35].	10
Figura 4: Microestrutura e propriedades mecânicas da LAE CrMnFeCoNi. (a) Solução sólida simples, CFC; e (b) Tensão de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento até a fratura [37].	16
Figura 5: Micrografias de MET mostrando a evolução da densidade de discordância com o aumento da deformação em 293 K e 77 K. Adaptado de [24].	18
Figura 6: Em (a) esquema do Efeito “Hall-Petch Dinâmico” [19]. Em (b) discordâncias entre as maclas mecânicas dentro de grãos CFC [66] e em (c) micrografias TEM mostrando o comportamento das maclas em imagens de campo claro enquanto no meio, imagens de campo escuro com padrões SAD à direita, mostrando os spots de difração das maclas e da matriz. O Spot de difração circulado em vermelho no padrão SAD foi utilizado para obter as imagens do campo escuro. Os retângulos tracejados na coluna esquerda delineiam áreas que são ampliadas na coluna do meio [24].	20
Figura 7: Micrografias M.O. nas seções longitudinal com: (a) 0%, estrutura bruta de fusão e (b) 70% redução por laminação a frio. No qual GB indica o contorno de grão, DR: dendrita e IR: interdendrita. Adaptado de [18].	21
Figura 8: (a) Micrografia MEV-BSE da liga de alta entropia CrMnFeCoNi em uma amostra bruta de solidificação de 10 g de peso, fundida a arco elétrico e resfriada a água. A imagem mostra variações de composição devido a solidificação dendrítica e óxidos dispersos como partículas escuras. (b) Microestrutura da LAE CrMnFeCoNi laminada e recristalizada com grãos que se tornaram equiaxiais após a homogeneização e a presença das centenas de inclusões de óxido. (c)	

Aspecto da fratura da LAE com a presença dos óxidos. A falha pode ser associada com a redução da ductilidade provocada pelos óxidos ,ricos em Cr e Mn, e suas coalescências [27].	22
Figura 9: Representação esquemática do processo de conformação por spray. Adaptado de [74].	24
Figura 10: Amostra em cortes da liga CrMnFeCoNi processada pela técnica de conformação por spray.	26
Figura 11: Amostra no estado sem deformação e com deformações de 50% e 90%, respectivamente.	27
Figura 12 Imagens da sequência de preparação das amostras para TEM, usando FIB.	30
Figura 13: Dimensões do corpo de prova de tração.	31
Figura 14: Difratoograma de Raios-X para as cinco condições estudadas da liga CrMnFeCoNi.	33
Figura 15: Micrografias em MO das seções transversais com (a) porosidades na amostra bruta de spray. Após a laminação a frio, os poros diminuíram conforme mostrado em CR146 (b).	34
Figura 16: Detalhes nas micrografias em MEV-SE mostrando as (a) porosidades na amostra bruta de spray e em (b) quase nenhum poro na CR146 devido ao fechamento dos poros causado pela laminação a frio.	35
Figura 17: Detalhes nas micrografias em M.E.V. mostrando em (a) inclusões ricas em Cr e Mn e (b) inclusões ricas em Mn, Si e S e com menos Cr.	36
Figura 18: Imagens por EBSD mostrando o mapa de orientação cristalográfica da fase CFC da liga CrMnFeCoNi conformada por spray em duas ampliações. (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.	37
Figura 19: Detalhes em microscopia ótica mostrando a evolução da microestrutura com o aumento da deformação verdadeira em (a) bruta de spray, (b) CR30, (c) CR50, (d) CR90 e (e) CR146. Seção transversal, seção longitudinal e seção do plano de laminação com ataque água regia. A direção de laminação para todas as amostras é indicada em (e).	39

Figura 20: Detalhes da microestrutura MEV-SE da LAE CrMnFeCoNi conformada por spray em (a) bruta de spray, (b) CR30, (c) CR50, (d) CR90 e (e) CR146. Seção do plano de laminação com ataque água regia.	41
Figura 21: Imagem de orientação por ASTAR, investigação da amostra CR146. (a) Micrografia MET BF correspondente à imagem ASTAR (b) maclas com diferentes orientação e código de orientação. (c) perfil de desorientação correspondente à linha em (b). (d) Perfil de desorientação focando na área circulada em (c) para contornos de baixo ângulo.	43
Figura 22: (a) Evolução esquemática da formação da estrutura de discordância com o aumento da tensão. (b) Micrografia TEM BF mostrando a estrutura de discordância no CR30. (c) O ponto de difração circulado no padrão SAED foi utilizado para obter a imagem de campo claro (b).....	45
Figura 23: Micrografias MET da amostra CR146. (a) SAED (padrões de difração de área selecionada) como obtido a partir do CR146. (b) Imagem de alta resolução de uma macla agindo como barreiras para a movimentação das discordâncias. (c) Emaranhados de discordâncias nos contornos de nanomaclas. (d) Emaranhados de discordâncias em um contorno de grão e em um contorno de nanomaclas..	47
Figura 24: Ilustrações e micrografias MET-BF do efeito Hall-Petch dinâmico. (a) Discordâncias com um caminho livre para se movimentar; (b) Formação de maclas mecânicas com a criação de uma nova subdivisão dos grãos, delimitada por contornos de maclas.....	49
Figura 25: Imagens de MET das maclas na amostra CR146. (a) Imagem em campo claro, (b) imagem em campo escuro da área retangular tracejada em (a). (c) Padrão SAED mostrando pontos de difração das maclas e matriz. O ponto de difração circulado no padrão SAED foi utilizado para obter a imagem do campo escuro.	50
Figura 26: Microdureza da liga CrMnFeCoNi laminada a frio em função do grau de deformação.....	51
Figura 27: Curvas tensão de engenharia x deformação de engenharia obtidas através dos ensaios de tração das ligas (a) CrMnFeCoNi na condição bruta de spray, (b) CrMnFeCoNi CR146 e (c) comparação entre as duas.....	53

Figura 28: Curvas tensão verdadeira x deformação verdadeira da parte plástica da liga CrMnFeCoNi conformada por spray.	55
Figura 29: Imagens de MEV com uma simulação da movimentação de discordâncias em (a) na amostra bruta de spray e em (b) para a amostra CR146.	58
Figura 30: Imagens de MEV das fraturas (a) e (b) da liga CrMnFeCoNi na condição bruta de spray; e (c) e (d) na condição CR146.	60
Figura 31: Microfractografia por MEV da amostra CR146 com presença de inclusões nas microcavidades da superfície de fratura com os resultados das análises por EDX.	61

Lista de Tabelas

Tabela 1: Número de elementos constituintes em função da entropia configuracional.....	21
Tabela 2: Composição química do aço AISI 316 L usado como matéria-prima para o LAE CrMnFeCoNi.....	42
Tabela 3: Composição química da liga CrMnFeCoNi conformada por spray, determinada por EDX.....	51
Tabela 4: Perfil de microdureza Vickers para todas as condições das amostras estudas.	67
Tabela 5. Propriedades mecânicas de tração da liga CrMnFeCoNi nas condições bruta de spray e CR146.....	68
Tabela 6. Parâmetros da equação de Hollomon "K" e "n" ajustados para a condição bruta de spray.	70

Lista de Notações

a	Parâmetro de rede
ASTAR	Automatic phase and orientation mapping for TEM
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbica de corpo centrada
CFC	Cúbica de face centrada
CIF	Crystallographic Information File
cp	Corpo de prova
d	distância interplanar
DRX	Difração de Raios X
D	Tamanho médio do cristalito
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
HEA	high entropy alloys
HV	Hardness Vickers
LAE	Ligas de alta entropia
MAUD	Material Analysis Using Diffraction
Mean	Média
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
n	número de elementos
R	Constante universal dos gases
SE	Elétrons Secundários
StDev	Desvio Padrão
TGM	Tamanho médio de grãos
VIM	Vacuum Induction Melting
Wt%	Porcentagem em peso
X_i	Fração molar do i ésimo componente
ε	Microdeformação
ρ	Densidade de discordâncias

ΔH	Variação da entalpia
UFG	Grãos ultrafinos
SPD	Deformação plástica severa
ECAP	Extrusão Angular em Canais Iguais

RESUMO

Ligas de alta entropia (LAE) são ligas que normalmente contêm cinco ou mais elementos principais em frações atômicas que variam entre 5% e 35%. Apesar da presença de um grande número de componentes, as LAE geralmente apresentam estruturas cristalinas simples, tais como cúbicas de face centradas (CFC). A característica distintiva dessas ligas foi originalmente atribuída à alta entropia configuracional associada à mistura de um grande número de constituintes, possibilitando a formação de soluções sólidas simples. Desde então, esta nova classe de ligas vem sendo extensivamente estudada, e tem atraído atenção da academia, sendo reportadas com muitas propriedades interessantes e, em alguns casos, consideravelmente melhores do que as verificadas nos materiais tradicionais, bem como: resistência ao desgaste, resistência em altas temperaturas, elevada dureza, boa estabilidade térmica, boas características de resistência à fadiga e boa resistência à corrosão. Pesquisas para potenciais aplicações das ligas de alta entropia estão utilizando o processamento termomecânico envolvendo elevados níveis de deformações para refinar a microestrutura dessas ligas, e a laminação a frio tem se mostrado a tecnologia principal para melhorar a resistência dessas ligas. Partindo deste contexto, este trabalho relata os efeitos da laminação a frio na microestrutura final e nas propriedades mecânicas de uma LAE CrMnFeCoNi processada por conformação por spray e laminada a frio com deformações verdadeiras de 30, 50, 90 e 146%. Os resultados apresentaram uma liga com excelente trabalhabilidade e exibiram uma grande capacidade de endurecimento no trabalho em laminação a frio. Verificou-se que na amostra em condição bruta de spray os grãos estão aleatoriamente orientados e, durante a laminação a frio, as amostras indicaram uma formação de textura do tipo {220}. Como efeito do trabalho a frio, ocorreram as interações típicas de Discordância-Discordância e outras interações de Discordância-Contornos de Maclas, com a maclação contribuindo significativamente para o aumento de resistência mecânica por conta dos contornos extras introduzidos durante a maclação, fenômeno conhecido como efeito Hall-Petch Dinâmico. A liga de alta entropia CrMnFeCoNi na condição bruta

de spray apresentou limite de escoamento de 319,0 MPa, limite de resistência à tração de 671,7 MPa e alongamento de 43,6%. Já a amostra com deformação verdadeira de 146% apresentou elevado limite de resistência e escoamento, cerca de 1256 MPa, ao custo da ductilidade.

Palavra-chave: Ligas de alta entropia. Laminação a frio. Caracterização microestrutural. Hall-Petch Dinâmico.

ABSTRACT

High-entropy alloys (HEAs) are defined as alloys that normally contain five or more major elements in atomic fractions ranging from 5% to 35%. Despite the presence of a large number of components, HEAs often show rather simple crystal structures such as faces centered cubic (FCC). The distinctive feature of these alloys was originally attributed to the high configurational entropy associated with the mixing of a large number of constituents, allowing the formation of simple solid solutions. Since then, this new class of alloys has been extensively studied, and has attracted attention from academia, being reported with many interesting properties. In some cases the properties may be considerably better than those found in traditional materials, such as: good wear resistance, high temperatures resistance, high hardness, good thermal stability, good fatigue resistance characteristics and good corrosion resistance. Research for potential applications of high entropy alloys are using thermomechanical processing involving high deformation levels to refine the microstructure of these alloys and, cold rolling has been shown to be the main technology to improve the strength of these alloys. From this context, this work reports the effects of cold rolling on the final microstructure and the mechanical properties of a CrMnFeCoNi HEA processed by spray-formed and deformed to 30, 50, 90 and 146% of true strain. The results presented an alloy with excellent workability and exhibited a large work hardening capacity in cold rolling. The sample in as-sprayed condition is texture free and during cold rolled, the samples indicated a formation of {220} type texture. During cold rolling occurred the typical dislocation interactions dislocation-dislocation and the other from dislocation-mechanical twin boundary interactions, with the twinning contributing significantly to strain hardening because of the extra boundaries introduced during twinning (i.e., the dynamic Hall-Petch effect). The LAE CrMnFeCoNi in as-spray condition showed good results in terms of yield strength, tensile strength and elongation, about 319,0 MPa, 671,7 MPa and 43,6% respectively. The true strain sample of 146%, on the other hand, presented high tensile strength and yield strength, about 1256 MPa, at the cost of ductility.

Keywords: High entropy alloys. Cold rolling. Microstructural characterization. Dynamic Hall-Petch.

1. INTRODUÇÃO

As ligas metálicas convencionais, tais como superligas de níquel, ligas de alumínio e aços, apresentam um componente principal e elementos de ligas em teores menores que proporcionam incrementos de propriedades. Distinto a elas, as ligas de alta entropia (LAE) são materiais multicomponentes com vários elementos principais em proporções quase iguais. Este recente conceito de ligas foi primeiramente introduzido por CANTOR *et al.* [1] e YEH *et al.* [2] em 2004 com a liga equiatômica CrMnFeCoNi. No trabalho de CANTOR *et al.* [1], apesar do elevado número de componentes, a liga fundida por indução (lingote de apenas 10g) apresentou solidificação dendrítica, formando uma solução sólida simples cúbica de face centrada. A razão pela qual um sistema multi-elementar é capaz de cristalizar-se de modo monofásico é a contribuição da entropia configuracional na energia livre total do sistema. Desde então, esta nova classe de ligas vem sendo extensivamente estudada e tem atraído atenção da academia [3], sendo reportada com muitas propriedades interessantes e, em alguns casos, consideravelmente melhores do que as verificadas nos materiais tradicionais, bem como resistência ao desgaste [4], resistência em altas temperaturas [5], elevada dureza [6], boa estabilidade térmica [7], boas características de resistência a fadiga [8] e, em geral, boa resistência a corrosão [9].

Pesquisas para potenciais aplicações das ligas de alta entropia estão utilizando o processamento termomecânico envolvendo elevados níveis de deformações e recozimento para refinar a microestrutura dessas ligas e, conseqüentemente, melhorar suas propriedades mecânicas [10-12]. A laminação a frio tem se mostrado a tecnologia principal para melhorar a resistência mecânica das ligas de alta entropia. TSAI *et al.* [13] relatou em sua pesquisa os resultados da laminação e posterior recozimento da LAE Al_{0.5}CoCrCuFeNi, e observou o elevado aumento de resistência mecânica. O mesmo foi relatado por WANG *et al.* [14], que observou, após 80% de redução por laminação a frio, um aumento da resistência à tração de quase duas vezes em relação à condição como fundida. Em geral, as LAE CrMnFeCoNi são produzidas por fusão a arco elétrico ou fusão

por indução, na qual os lingotes produzidos possuem microestrutura dendrítica com segregação significativa [15-17]. Portanto, esses lingotes precisam de tratamento térmico de homogeneização para obter uma microestrutura de grãos equiaxiais, para uma posterior conformação mecânica. Sathiaraj *et al.* relatou em [16] que a LAE CrMnFeCoNi produzida por fusão a arco elétrico e homogeneizada a 1100°C apresentou grãos com tamanho médio de 100 μm ; após 80% de redução e recozimento a 1200°C, o tamanho médio de grão foi reduzido para 75 μm . Usando uma LAE CrMnFeCoNi com Al e sem tratamento térmico, [18] relatou que, na condição bruta de fusão, a microestrutura exibia grãos dendríticos com tamanho médio de 60 μm , microdureza com 150 HV e resistência à tração de 526 MPa. Após redução de 70%, houve um aumento dessas propriedades para 370 HV e 1141 MPa, respectivamente. Na redução de 90%, foi obtida uma microdureza de 401 HV e resistência à tração de 1479 MPa. De acordo com [19-21], o aumento na resistência à tração e dureza das LAEs ocorre principalmente devido ao efeito Hall-Petch Dinâmico. Como a formação de maclas mecânicas envolve a criação de novas orientações, as maclas reduzem progressivamente o caminho livre das discordâncias, ou seja, introduz novas barreiras para a movimentação das discordâncias, resultando em um comportamento de endurecimento do material.

Várias outras tecnologias de deformação plástica foram aplicadas à essas ligas, tais como ECAP (Extrusão Angular em Canal), HPT (Torção sob alta pressão) e forjamento múltiplo, entre outros métodos especiais de processamento. No entanto, os materiais fabricados por essas técnicas geralmente têm pequenas dimensões, o que limita bastante suas aplicações industriais. Portanto, o processo de laminação é o mais comum e eficiente para a produção de materiais de alta resistência em dimensões maiores [22].

Embora o aumento de resistência mecânica por laminação nas LAE já esteja confirmado, ainda existem lacunas inexploradas em nossa compreensão sobre o efeito das altas deformações nessas ligas. Portanto, este estudo responde às perguntas sobre o efeito da laminação a frio na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas da liga de alta entropia equiatômica CrMnFeNiCo,

incluindo três pontos principais: (1) a evolução da microestrutura e da dureza de uma liga de alta entropia processada por spray sob altas deformações (2) como o efeito Hall-Petch Dinâmico afeta o endurecimento em ligas de alta entropia e (3) como as maclas se comportam após 146% de deformação verdadeira. Estudos recentes sobre LAE CrMnFeCoNi [15-17, 21-27] mostraram a maclação até uma deformação máxima de 90%, o que deixa uma lacuna a ser explorada após essa deformação. Para responder a essas perguntas, o material foi caracterizado por MEV em sua microestrutura bruta de spray e após a laminação a frio. Informações sobre as discordâncias e o comportamento dos maclas na liga de alta entropia CrMnFeCoNi após altas deformações foram obtidas por TEM. A estrutura cristalina e textura foram avaliadas por difração de raios-X. A microdureza Vickers e ensaio de tração foram utilizados para avaliar a resistência mecânica.

Os resultados mostraram que a amostra de liga CrMnFeCoNi obtida por conformação por spray apresenta grãos equiaxiais com distribuição homogênea de tamanhos. E essa liga permanece apenas uma única fase da FCC após a laminação a frio. Durante as deformações, ocorreram as típicas interações de Discordância-Discordância e outras interações de Discordância-Contornos de Maclas, com as maclas contribuindo significativamente para o aumento da resistência mecânica devido aos contornos de alto ângulo extras introduzidos durante a maclação.

2. OBJETIVOS

A presente dissertação de mestrado tem como objetivo:

- Investigar a evolução da microestrutura e das propriedades mecânicas de uma liga de alta entropia processada por spray em elevadas deformações.
- Investigar como o efeito Hall-Petch Dinâmico afeta o endurecimento em ligas de alta entropia.
- Analisar se há orientação preferencial mediante as deformações realizadas.
- Investigar como as maclas mecânicas se comportam em 146% de deformação verdadeira e como elas influenciam nas propriedades mecânicas desta liga.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de Alta Entropia

As ligas de alta entropia têm despertado a atenção de pesquisadores por todo o mundo e são consideradas como uma nova classe de metais que são formuladas de forma diferente das convencionais, onde não há um elemento majoritário principal, mas sim múltiplos elementos em altas concentrações. Em 2004, esse conceito em metalurgia física obtido através das LAE foi introduzido por [1, 2]. Eles se basearam na teoria de que a alta entropia de mistura, relacionada ao grande número de elementos em concentrações equiatômicas, deveria estabilizar uma única fase em solução sólida para estes metais. De acordo com YEH [28], atualmente existem duas definições gerais para essa classe de liga: (i) baseada na composição química: LAE são ligas que contém pelo menos cinco elementos principais em frações atômicas que variam entre 5% e 35%; (ii) baseada na entropia configuracional: LAE são ligas que apresentam entropia configuracional (definida segundo a equação (1) maiores que $1,5R$),

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (1)$$

sendo X_i a fração molar do i ésimo componente, n o número de elementos e R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/K mol}$).

Partindo desse conceito, uma liga equiatômica em estado líquido ou em solução sólida regular, sua entropia pode ser calculada como na equação (2) [28]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{conf} &= -k \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) \\ \Delta S_{conf} &= -R \ln \frac{1}{n} = R \ln(n) \end{aligned} \quad (2)$$

Com isso pode-se representar o número de elementos constituintes principais para ligas equiatômicas em função dos valores de entropia configuracional, como na Tabela 1.

Tabela 1 – Número de elementos constituintes em função da entropia configuracional [28].

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0,69 R	1,1 R	1,39 R	1,61 R	1,79 R	1,95 R	2,08 R	2,2 R	2,3 R	2,4 R	2,49 R	2,57 R

À medida que o número de elementos constituintes aumenta, a entropia configuracional das ligas também aumenta. Como definido a partir da entropia configuracional, que ligas acima de 1,5R são consideradas ligas de alta entropia, valores entre 1R e 1,5R caracteriza como média entropia e abaixo de 1R equivalem as de baixa entropia.

Os pesquisadores MURTY e RANGANATHAN [29] afirmaram em 2014 que para um elemento ser considerado principal, sua concentração atômica deve ser acima de 5%, pois, a partir da Equação (1) é possível observar que um elemento em concentração atômica de 5% promove apenas um aumento de 0,15R na entropia de mistura, o que representa 10% do valor mínimo requerido (1,5R) para que a liga seja considerada de alta entropia. Esses autores também sugeriram, que não ultrapasse o número de 13 elementos principais, e que devem variar entre 5 e 13 elementos, uma vez que acima de 13, a influência na entropia configuracional torna-se cada vez menor ao ponto de não agregar resultados significativos.

É importante ressaltar que os critérios para a definição de ligas de alta, média e baixa entropia citados, são uma guia de orientação para estudos dessa classe de materiais. MIRACLE *et al.* [30] evidencia que é duvidoso definir precisamente a classificação das ligas da forma citada, devido ao fato de se basearem em aspectos diferentes. Um exemplo seria uma liga de 5 elementos, que na forma equimolar possui entropia configuracional de 1,61R. Entretanto, na composição

mínima permitida (5% A, 5% B, 20% C, 35% D e 35% E), sua entropia de $1,36R$ estaria classificada como média. Em razão dessas questões, os limites de categorização de ligas de alta entropia ainda são difusos [31].

De acordo com a termodinâmica estatística, a entropia configuracional refere-se ao número de diferentes possibilidades em que energia disponível pode ser misturada ou distribuída entre as partículas de um sistema. Nesse caso, a entropia de mistura sempre será sempre maior na região central dos diagramas de fases. A entropia de configuração também aumenta com o número de diferentes componentes envolvidos no processo pois o número de microestados possíveis agora é maior. A entropia de mistura tem contribuição de 4 fatores (configuração, vibracional, dipolo magnético e eletrônica), porém a entropia de configuração é a dominante e por isso é usada para representar a entropia de mistura. YEH [32] também estabeleceu os quatro efeitos principais que estes materiais apresentariam: O efeito da alta entropia de mistura (soluções sólidas de fase única); Distorção da rede cristalina, devido à mistura de elementos com diferentes raios atômicos; Difusão lenta e; Efeito “cocktail”, relacionada à diversidade de propriedades que poderiam ser encontradas nesses novos materiais.

3.2 Os quatro efeitos principais atuantes nas Ligas de Alta Entropia

Devido ao número de elementos majoritário, essas ligas possuem efeitos diferentes das ligas comuns e o entendimento desses, torna-se fundamental no estudo da composição e processos [29]. Quatro efeitos principais são frequentemente usados para descrever essas ligas, são eles: efeito da alta entropia; o efeito de distorção da rede; difusão lenta; e o efeito coquetel [32].

3.3 Efeito da alta entropia

Ligas de alta entropia apresentam um grande número de componentes, com estruturas distintas, o que poderia resultar em microestruturas complexas. Porém as LAE geralmente apresentam estruturas cristalinas simples, tais como cúbicas de face centradas [1]. Isso ocorre, porque a entropia configuracional extremamente elevada observada nessas ligas tende a promover a solubilidade sólida completa entre os elementos, prevenindo a formação de compostos intermetálicos e fases elementares [1, 2].

Nos estudos de MIRACLE *et al.* [30] foi avaliado o efeito da elevada entropia na fração de compostos suprimidos no qual N é o número de elementos presentes na liga. Os resultados são mostrados na figura 1.

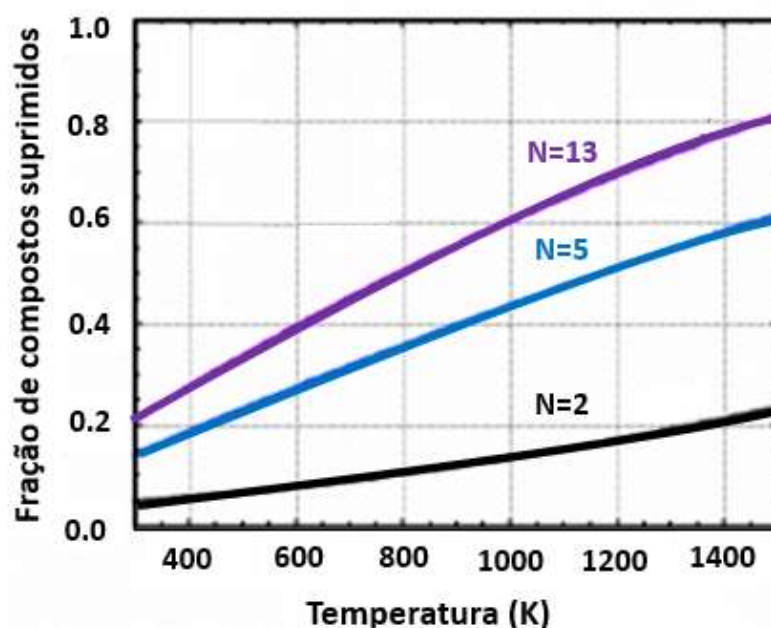


Figura 1: Capacidade da elevada entropia configuracional em suprimir a formação de compostos intermetálicos. Adaptado de [30].

A análise do gráfico sugere que cerca de 10% a 15% das fases intermetálicas são estáveis em ligas binárias e podem ser desestabilizadas para as LAE a 300K. Além disso, à medida que a temperatura é aumentada, mais relevante é a fração de compostos que vão sendo suprimidos para as LAE, pois o efeito da entropia

aumenta com o aumento da temperatura. O que para ligas binárias necessitaria de 1500 K para começar a diminuir a fração dos compostos intermetálicos, para as LAE necessitaria apenas de 400K.

Segundo [30] existe um erro no valor mínimo de $\pm 5\%$ devido ao método Miedema usado para fornecer ΔH_{mix} , no entanto, esta análise dá uma expectativa geral para a probabilidade de os compostos serem suprimidos em LAE. Os autores mencionam também que esses resultados são consistentes para o estudo da estabilidade da liga CrMnFeNiCo.

3.4 Efeito da distorção severa da rede

A rede cristalina das ligas de alta entropia é composta por átomos diferentes por causa da diversidade de elementos principais presentes na liga (figura 2). Cada átomo está cercado por outro átomo diferente de si, com diferentes raios atômicos, energias de ligação e tendências da estrutura cristalina que geram um deslocamento dos sítios atômicos, causando uma deformação na rede [28].

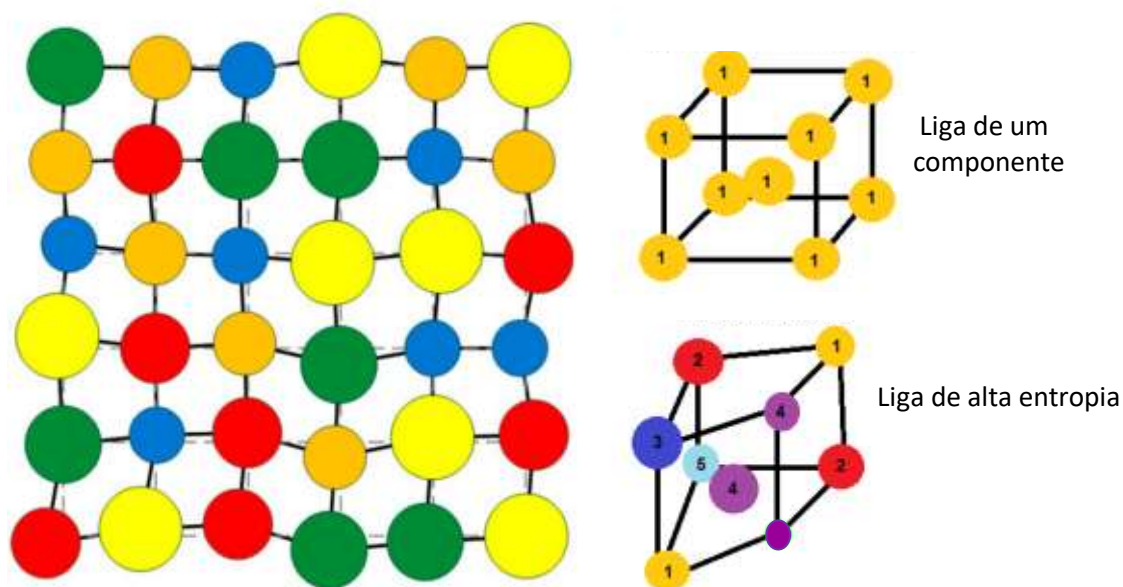


Figura 2: Distorção severa da rede cristalina provocada pela diferença de tamanho atômico e de energias de ligação. Adaptado de [28].

A distorção observada na rede cristalina exerce grande influência sobre as propriedades gerais da liga, além de reduzir o efeito da temperatura sobre as

mesmas [33]. Esta influência foi relatada pelos autores [29], no qual afirmam que a dureza e a resistência mecânica tendem a elevar-se devido ao endurecimento por solução sólida existente na estrutura severamente distorcida. Da mesma forma [5, 30] relataram que há aumento da dureza, como também redução de condutividade elétrica e térmica, isto devido ao espalhamento de elétrons provocado pela distorção da rede, o que reduz a contribuição dos elétrons para a condutividade térmica. No que diz respeito ao efeito da temperatura, YEH [32] escreveu que todas as propriedades se tornam praticamente insensíveis à variação de temperatura, já que a vibração térmica se torna pequena comparada à distorção severa da rede.

3.5 Efeito da difusão lenta

A cinética de difusão lenta em ligas de alta entropia está associada diretamente com o efeito da distorção severa da rede. A distorção limita o movimento atômico, que resulta em uma taxa de difusão limitada. Em um metal puro ou em ligas em solução sólida comum, os átomos percorrem por sítios de potencial energético aproximadamente iguais, o que não ocorre em LAE. A configuração não uniforme gera caminhos preferenciais e aprisionadores temporários, dificultando a difusão [34, 35]. A figura 3 apresenta a comparação da energia potencial em ligas comuns e nas de alta entropia.

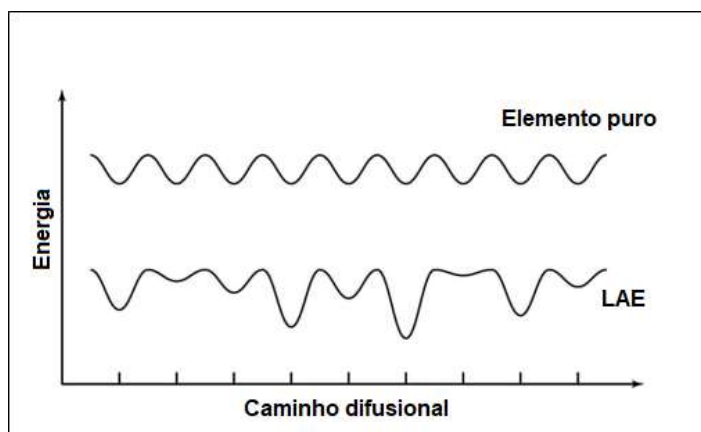


Figura 3: Representação esquemática da variação de energia potencial durante a difusão [34, 35].

TSAI *et al.* [36] publicaram valores medidos para coeficientes de auto-difusão em LAE. Eles examinaram a difusão de cada elemento da liga CrMnFeCoNi, e foi observado que as energias de ativação eram universalmente maiores do que em ligas binárias CCC e aços austeníticos. Entretanto há casos de formação de precipitados em ligas fundidas e resfriadas rapidamente, o que mostra que a difusão não necessariamente é lenta. Cuidado é necessário quando se relaciona formação de precipitados com difusividade, pois gradientes de concentração e potenciais químicos influenciam no movimento de átomos na liga [34].

3.6 Efeito coquetel

O termo coquetel é utilizado para descrever a mistura de elementos majoritários que ocorre nas ligas de alta entropia e enfatizar o aprimoramento das propriedades destas. Esse efeito indica que propriedades inesperadas podem ser obtidas através da combinação de múltiplos elementos em uma liga, propriedades que não são obtidas em ligas baseadas em um único elemento principal [29].

Apesar de sua grande tendência em possuir microestrutura monofásica, ligas de alta entropia podem apresentar mais de uma fase, dependendo de sua composição e rota de processamento. Assim como em qualquer liga metálica, suas principais propriedades são ditadas pelas fases que a constituem, através do efeito da morfologia, distribuição, contornos e propriedades dessas fases [33]. Cada fase consiste em uma solução sólida multielementar, que pode ser definida como um compósito se analisada em escala nanométrica. As propriedades desse compósito são regidas não somente pelas propriedades básicas de cada elemento, mas também pela interação entre os mesmos e pela distorção severa da rede. De maneira geral, o efeito coquetel vai desde a escala atômica, através do efeito de compósito multielementar, até a escala micrométrica, pelo efeito de multifases [28, 29]. Estes autores salientam também que o efeito coquetel promove elevada magnetização, boa plasticidade, elevada resistência mecânica e elevada resistência elétrica.

Dentre todas as propriedades relatadas em artigos científicos até o momento, talvez o comportamento mecânico das LAE seja o que as tornam atrativas, porém não estão limitadas a isso. Ligas de alta entropia apresentam alta tensão de escoamento, comparável às melhores ligas comerciais, e tenacidade a fratura ainda não superada por outros materiais, como foi reportado por [37]. As Ligas de alta entropia mostram, em alguns casos, considerável ductilidade e manutenção da resistência mecânica em elevadas temperaturas, o que as tornam ótimas candidatas para concorrer com superligas de níquel na fabricação de turbinas de alta temperatura. Também foi reportado que as ligas CoCrFeNi e CoCrFeMnNi apresentam um incremento na tensão de escoamento e na tensão de ruptura em baixas temperaturas (-260 °C) sem perda considerável de ductilidade, o que as torna interessantes para aplicações criogênicas. E, por fim, elevada resistência à corrosão superando ligas de aço inoxidável e titânio. No geral, as LAE são reportadas com muitas propriedades consideravelmente melhores do que as verificadas nos materiais tradicionais, bem como; resistência ao desgaste [4], excelente resistência em altas temperaturas [5], elevada dureza [6], boa estabilidade térmica [7], boas características de resistência a fadiga [8] e em geral boa resistência a corrosão [9], dessa forma, novos fenômenos, novas teorias e novas aplicações podem ser explorados.

Outro fato interessante de ligas multicomponentes é a possibilidade de explorar diversas novas composições. Se considerarmos os 67 elementos metálicos estáveis da tabela periódica chegaremos a milhões de possibilidades para ligas com 3, 4, 5 ou 6 elementos principais. Isso mostra que a perspectiva de novos materiais que possam ser explorados no futuro é quase ilimitada e, com eles, há uma diversidade de propriedades que poderão atender a demandas específicas.

3.7 Ligas de alta entropia CrMnFeCoNi

Com uma nova abordagem de projeto de liga, ligas de alta entropia (LAE) têm sido estudadas ativamente desde que Yeh e Cantor definiram os primeiros

conceitos de LAE e multicomponentes. Para uma liga convencional, a estratégia do projeto geralmente se baseia em um elemento principal como matriz e outros elementos menores como aditivos. No entanto, com o surgimento da LAE abriu-se um novo paradigma para o design de materiais, nos quais as ligas contêm cinco ou mais elementos principais com cada concentração entre 5 e 35 at.% [28, 32]. Os autores [3, 28, 29, 32] resumiram os quatro principais efeitos das LAE: efeito de alta entropia, efeito de difusão lenta, efeito de distorção severa da rede e efeito de coquetel. Com composição apropriada, as LAE podem possuir excelente desempenho em várias áreas, como alta resistência [38], boa ductilidade [39, 40], alta resistência a desgaste [41], corrosão [42] e oxidação [43]. Numerosos sistemas de LAE foram investigados; Sistemas de liga à base de FeCoNi com elementos de liga adequados, como Cr, Mn, Ti, V, Cu, Al, Mo e Nb, foram os mais amplamente estudados [30].

A perspectiva para desenvolvimento destas ligas é alcançar propriedades mecânicas elevadas, compatíveis com a composição química disponível, e com isso abrir campos de aplicações com alto valor agregado. Com o intuito de se tornarem potenciais substitutos para as ligas metálicas convencionalmente usadas, propriedades como elevada resistência mecânica, elevada resistência à fratura e ductilidade, associadas à baixa densidade, devem ser atingidas. As ligas metálicas que atingem essas propriedades atualmente são principalmente ligas de alumínio, ligas de titânio e superligas de níquel [33].

O estudo de ligas de alta entropia compostas pelos elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni estão sendo amplamente impulsionado ao longo desses anos. Dentre os sistemas de LAE estudados até o momento, o sistema CrMnFeCoNi, proposto inicialmente por CANTOR *et al.* [1] e YEH *et al.* [2], ainda recebe a maior atenção dentre elas [15, 23-25, 27, 35, 44-52].

A liga equiatômica CrMnFeCoNi apresenta estrutura única, cúbica de face centrada (CFC) e pesquisas a partir dessa liga já relataram diversas propriedades mecânicas interessantes, até mesmo incomuns ao se relacionar com ligas tradicionais. Foi encontrado que esta liga mostra aumento simultâneo no limite de escoamento (LE), no limite de resistência à tração (LR) e ductilidade à medida

que a temperatura do teste de tração diminui [17, 39]. Um estudo recente indicou que uma LAE CrMnFeCoNi exibe excepcional tolerância a danos e excelente tenacidade à fratura à temperatura ambiente, que se torna ainda melhor em temperaturas criogênicas [24, 37]. Mesmo assim, comparado com a maioria dos materiais metálicos estruturais, a LAE FeCoCrNiMn, especialmente a liga homogeneizada, geralmente mostra um LE relativamente baixo [53]. Neste ponto, isso limita sua implementação imediata, principalmente para aplicações estruturais práticas.

O refinamento de grãos tem um efeito profundo nas propriedades mecânicas finais. Está provado que materiais de grãos ultrafinos (UFG) preparado por deformação plástica severa convencional (SPD) exibem excelente desempenho mecânico [54-56]. Nas últimas décadas, os métodos de SPD atraíram muita atenção na fabricação de materiais de grãos finos. Várias tecnologias SPD foram desenvolvidos, como Extrusão Angular em Canais Iguais (ECAP), torção sob alta pressão (HPT) [57], múltiplos forjamento e outros métodos especiais de processamento [58]. Schuh et al. [59] relataram que LAE FeCoCrNiMn nanocristalinas preparadas por HPT possuem uma alta resistência a tração e dureza de 1950 MPa e 520 HV, respectivamente, mas a custo de uma baixa ductilidade. Shahmir et al. [53, 60] processaram uma LAE FeCoCrNiMn de grãos ultrafinos por ECAP, mostrando que o LR atinge 990 MPa com um alongamento de aproximadamente 35% depois de quatro passes. Porém, materiais com grãos ultrafinos fabricados por técnicas de SPD, como HPT e ECAP, geralmente têm pequenas dimensões, o que limita muito suas amplas aplicações industriais. O processo de laminação é o mais comumente usado e eficaz para produzir materiais de grãos na forma de chapas e blocos. Foi relatado que o método de laminação a frio foi usado com sucesso para refinar a estrutura de grãos nas LAE [11, 14-18, 21, 22, 26, 61-64]. A maioria destes estudos estão focados na evolução da microestrutura e textura durante o recozimento de LAE produzidas por laminação a frio [11, 16, 26, 61, 62]. Mas mesmo assim, uma atenção muito limitada foi dada em relação aos estudos de laminação a frio desta LAE CrMnFeCoNi, pois a grande maioria das investigações desta LAE foram com deformações inferiores a 90%. Até o momento, poucos experimentos foram

realizados para investigar sistematicamente a evolução da microestrutura e propriedades mecânicas durante deformações maiores e durante o recozimento pós-deformação dessas ligas FeCoCrNiMn produzidas por laminação a frio severa.

Estudos de GLUDOVATZ *et al.* [37] demonstraram que a liga CrMnFeCoNi apresenta limite de resistência à tração acima de 1GPa e tenacidade à fratura acima de 200MPa.m^{1/2}. Além disso, os autores mostraram que as propriedades mecânicas desta LAE são consideravelmente melhoradas em temperaturas criogênicas. A figura 4 (a) mostra a microestrutura da liga CrMnFeCoNi composta por uma solução sólida simples CFC, e a figura 4 (b) apresenta as curvas de tração da mesma liga à 293K, 200K e 77K. Os autores atribuem o aumento de propriedades mecânicas com a diminuição da temperatura à transição do mecanismo de deformação de escorregamento planar de deslocamentos, ativo em temperatura ambiente, para deformação por nanomacragem mecânica que deve ocorrer em baixas temperaturas, o que também foi confirmado por LAPLANCHE *et al.* (2016) em análises similares realizadas com 77K e 293K. Otto *et al.* [17] investigaram a influência da temperatura na microestrutura e nas propriedades de tração de LAE com uma redução na espessura de ~ 87%. Wani *et al.* [65] produziram uma LAE eutética UFG AlCoCrFeNi_{2.1} laminando a frio com uma redução de 90% na espessura, mostrando um grande aumento de resistência mecânica. Esta evolução nas propriedades mecânicas está ligada aos mecanismos de deformação dessas ligas.

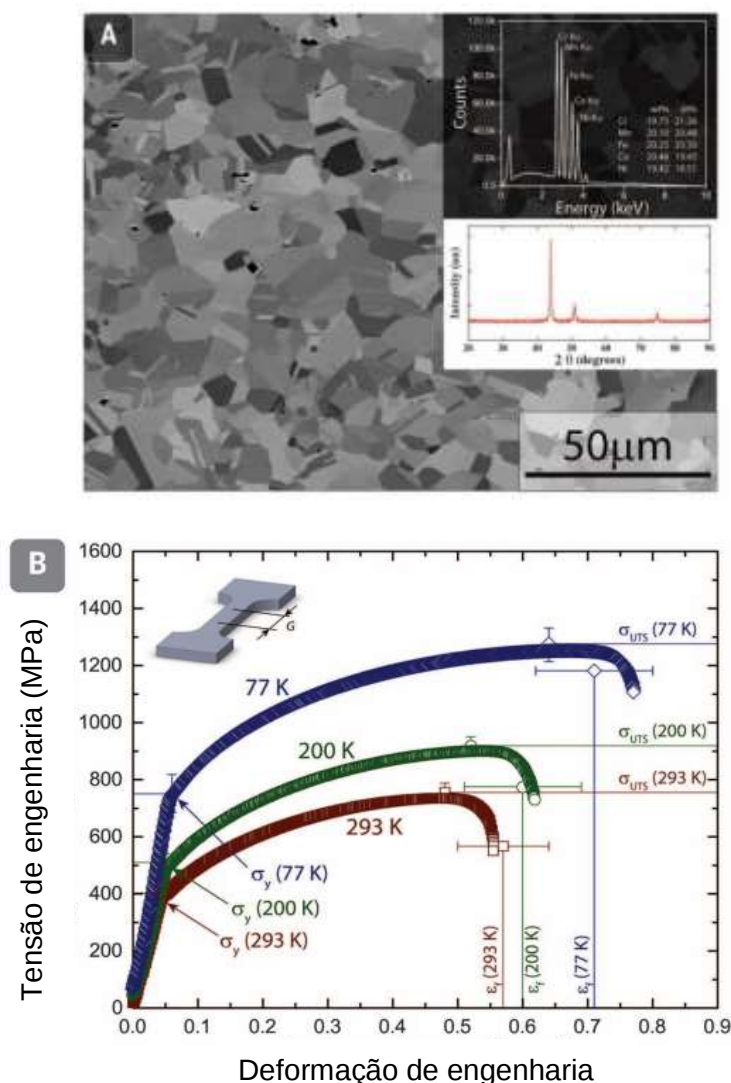


Figura 4: Microestrutura e propriedades mecânicas da LAE CrMnFeCoNi. (a) Solução sólida simples, CFC; e (b) Tensão de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento até a fratura [37].

O escorregamento de discordâncias em planos cristalográficos definidos é o mecanismo que rege a deformação na maioria dos aços e ligas. Dessa maneira, ocorre uma alteração na forma do material, sem mudar sua estrutura cristalina ou volume. A densidade de discordância em uma liga aumenta com a deformação ou com o encruamento, devido a multiplicação de discordâncias ou a formação de novas discordâncias. Com o aumento das discordâncias, a distância média entre uma discordância e outra diminui e uma discordância dificulta o movimento da outra. Essa dificuldade em promover o movimento de discordâncias reflete em um aumento da resistência mecânica do material. Desta forma, a tensão imposta necessária para deformar o material, aumenta com o aumento do trabalho a frio.

Uma representação clara do aumento da densidade de discordâncias com o aumento da deformação é mostrada na figura 5, retirada o trabalho de [24]. Esta sequência de micrografias em MET mostram a evolução da densidade de discordâncias da LAE CrMnFeCoNi A 293 K e 77 K, respectivamente. Observe que todas as micrografias da figura 5 têm a mesma escala e as mesmas condições de direções, ou seja $g \frac{1}{2} (111)$, conforme indicado pelas setas pretas nos cantos inferiores direito das micrografias. Nos estudos de [24] foram investigados a evolução microestrutural e mecânica apenas até deformações verdadeiras de 20%. Os níveis de deformação verdadeira são mostrados no canto superior de cada micrografia. De acordo com os autores, deformações maiores resultam em maiores densidades de discordâncias e, eventualmente, essas discordâncias podem se reorganizar em estruturas celulares a partir de deformações maiores que 20%.

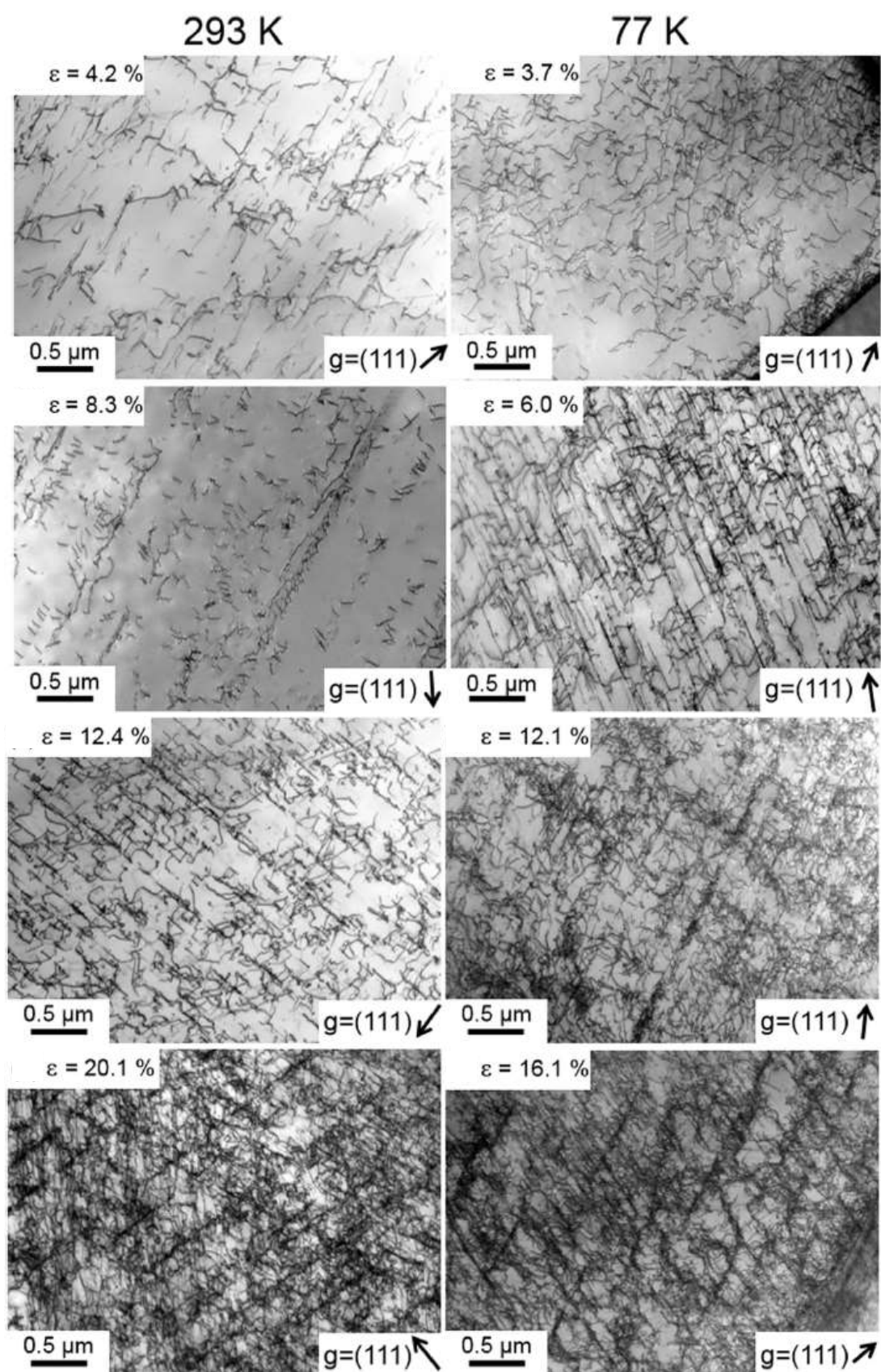


Figura 5: Micrografias de MET mostrando a evolução da densidade de discordância com o aumento da deformação em 293 K e 77 K. Adaptado de [24].

A relação entre o movimento de discordância e o comportamento mecânico é essencial para entender os mecanismos de endurecimento dessas ligas. Uma vez que a deformação plástica corresponde ao movimento de grandes números de discordâncias, a capacidade de um material de se deformar plasticamente depende da capacidade das discordâncias se moverem. Com isso, a resistência mecânica do material pode ser aumentada com a redução da mobilidade das discordâncias; isto é, maiores forças mecânicas serão requeridas para iniciar a deformação plástica. Por outro lado, quanto mais desimpedido estiver o movimento das discordâncias, maior será a facilidade com a qual um metal pode se deformar, consequentemente, mais macio e menos resistente ele se torna.

Porém, nas ligas de alta entropia, assim como nos aços TWIP, a maclação induzida pela deformação plástica reduz gradualmente o caminho livre efetivo para a movimentação das discordâncias, provocando, de acordo com a figura 6a, o chamado efeito “Hall-Petch Dinâmico” [19]. Com o aumento da tensão durante a deformação, a fração volumétrica das maclas aumenta de forma contínua e os grãos são subdivididos em unidades menores. Dessa forma, o efeito “Hall-Petch Dinâmico” pode ser considerado eficaz na promoção de um refinamento da microestrutura dessas ligas. Em figura 6b é possível visualizar as discordâncias entre as maclas [66] e em figura 6c mostra uma investigação em MET, no qual a esquerda tem-se uma imagem das maclas em campo claro (BF), ao centro tem-se imagem em campo escuro (DF) e a direita o respectivo padrão SAD mostrando os spots da macla e da matriz na LAE CrMnFeCoNi com deformação verdadeira de 16% [24].

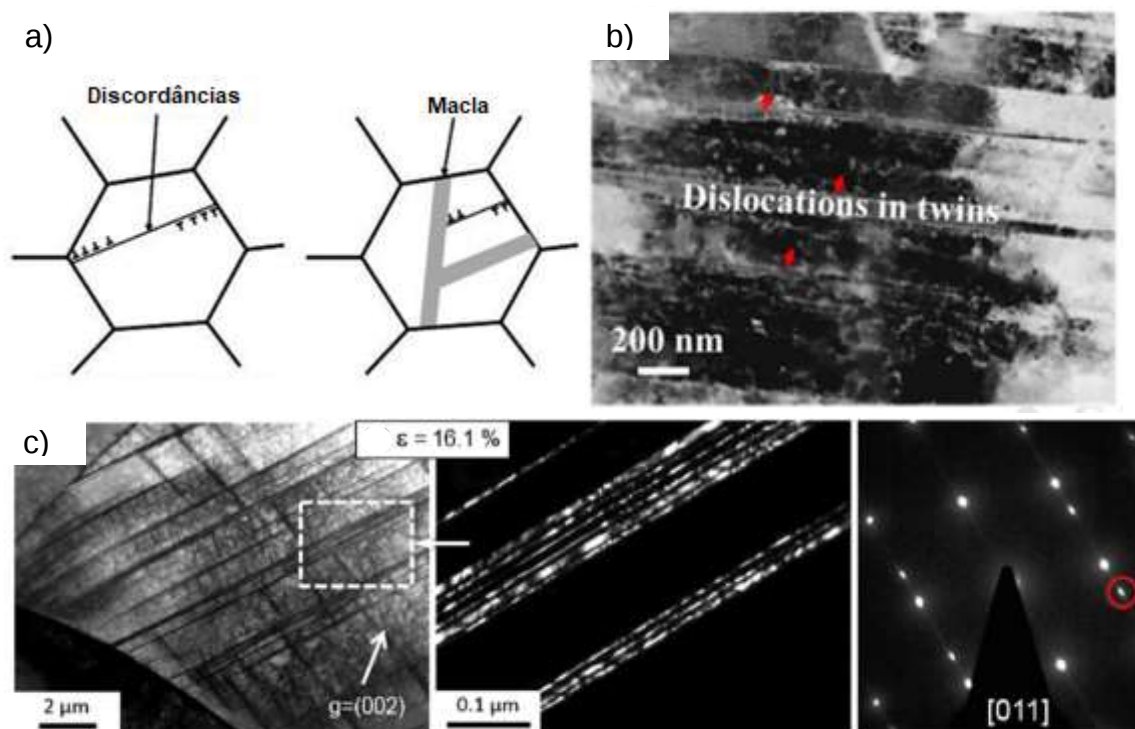


Figura 6: Em (a) esquema do Efeito “Hall-Petch Dinâmico” [19]. Em (b) discordâncias entre as maclas mecânicas dentro de grãos CFC [66] e em (c) micrografias TEM mostrando o comportamento das maclas em imagens de campo claro enquanto no meio, imagens de campo escuro com padrões SAD à direita, mostrando os spots de difração das maclas e da matriz. O Spot de difração circulado em vermelho no padrão SAD foi utilizado para obter as imagens do campo escuro. Os retângulos tracejados na coluna esquerda delineiam áreas que são ampliadas na coluna do meio [24].

A formação de maclas mecânicas envolve a criação de novas orientações cristalográficas e, conseqüentemente, reduz de maneira progressiva o movimento das discordâncias, resultando em maior encruamento do material. Para cada estrutura cristalina existe uma direção definida em um plano cristalográfico específico segundo os quais a maclação ocorre. Não se sabe se existe uma tensão resolvida de cisalhamento crítica para a maclação. Entretanto, a maclação não é um mecanismo de deformação dominante nos metais que possuem muitos sistemas possíveis de deslizamento, ocorrendo geralmente quando os sistemas de deslizamentos são restritos ou quando, por algum motivo, a tensão de cisalhamento crítica é aumentada, tornando a tensão para a maclação inferior à tensão necessária para o deslizamento. Isso explica a ocorrência de maclação em baixas temperaturas ou em altas taxas de deformação nos metais CCC e CFC ou nos metais HC com orientação desfavorável ao deslizamento basal [67]. Em

relação a energia de falha de empilhamento (EFE) intrínseca no fenômeno acima, [19, 68] concluíram que o mecanismo de deformação do aço TWIP e outros CFC, em baixa deformação, pode ser considerado como sendo deslizamento planar e formação de amplas falhas de empilhamento atômico, e que a maclação é ativada juntamente com os planos de escorregamento. Portanto, o início da maclação requer múltiplos deslizamentos no interior dos grãos deformados.

O grande desafio na produção dessas ligas surge da dificuldade de fabricação por processos de fundição convencionais devido à alta tendência de segregação, resultando em longos tempos de tratamento térmico em altas temperaturas para homogeneização. Devido a isso, na maioria das publicações sobre LAE, as ligas CrMnFeCoNi tem sido produzida em amostras com baixo peso, da ordem de gramas. Geralmente são obtidos pequenos lingotes processados por fusão a arco elétrico ou fusão por indução a partir de elementos de alta pureza, os quais exibiam segregação dendritica significativa (figura 7), precipitados de óxidos (figura 8) e porosidade [37, 59, 69-72].

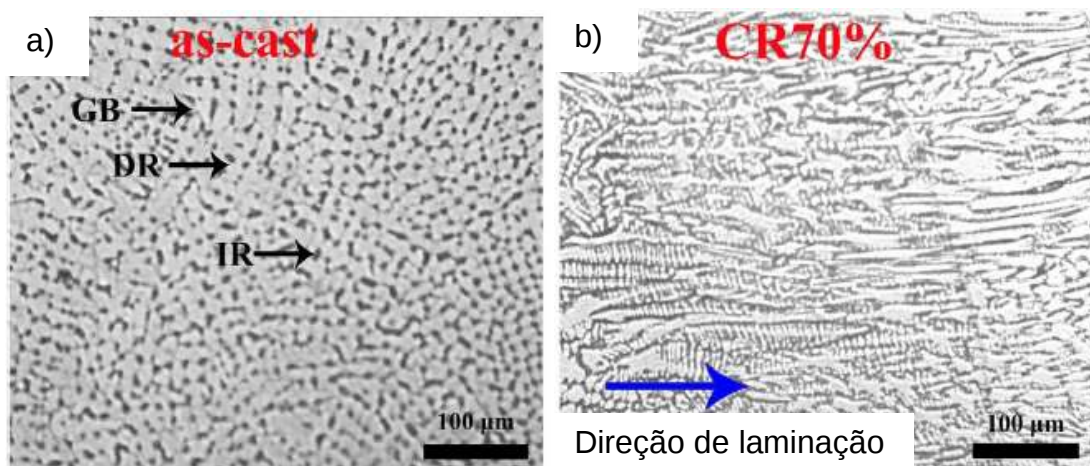


Figura 7: Micrografias M.O. nas seções longitudinal com: (a) 0%, estrutura bruta de fusão e (b) 70% redução por laminação a frio. No qual GB indica o contorno de grão, DR: dendrita e IR: interdendrita. Adaptado de [18].

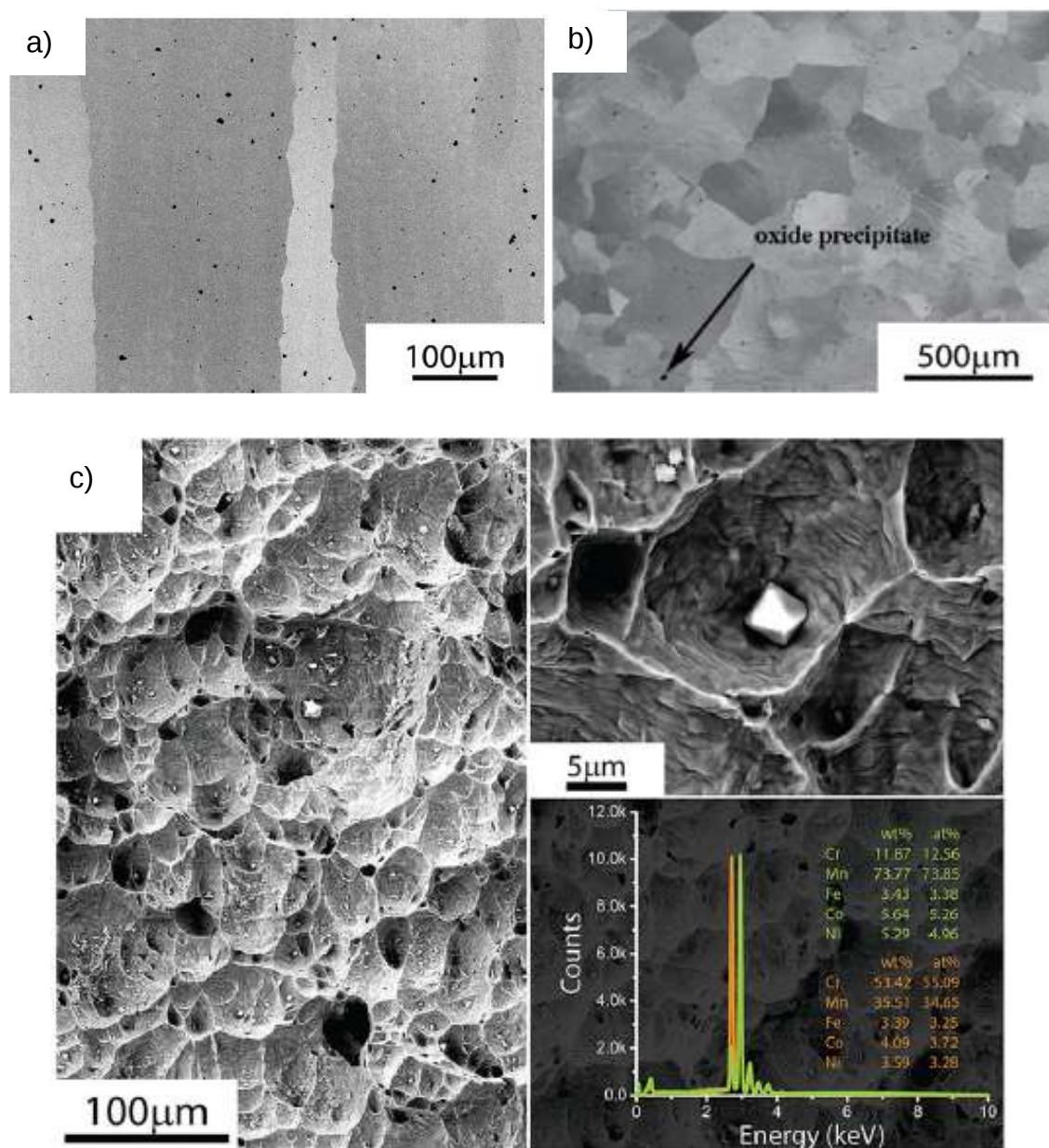


Figura 8: (a) Micrografia MEV-BSE da liga de alta entropia CrMnFeCoNi em uma amostra bruta de solidificação de 10 g de peso, fundida a arco elétrico e resfriada a água. A imagem mostra variações de composição devido a solidificação dendrítica e óxidos dispersos como partículas escuras. (b) Microestrutura da LAE CrMnFeCoNi laminada e recristalizada com grãos que se tornaram equiaxiais após a homogeneização e a presença das centenas de inclusões de óxido. (c) Aspecto da fratura da LAE com a presença dos óxidos. A falha pode ser associada com a redução da ductilidade provocada pelos óxidos, ricos em Cr e Mn, e suas coalescências [27].

3.8 Conformação por Spray

O processo de conformação por spray vem despertando interesse nos últimos anos devido as vantagens de obtenção de microestrutura refinada e sem macrosegregações [73]. A conformação por spray, mostrada na figura 9 consiste em uma técnica avançada de processamento de materiais metálicos que ocorre em duas etapas: atomização e deposição. Neste processo, um fluxo de metal fundido é atomizado por jatos de gás (usualmente, N₂ ou Ar) de alta velocidade gerando um spray de gotículas atomizadas que posteriormente são depositadas em um coletor [74]. As vantagens metalúrgicas derivadas deste processo são extensivamente documentadas [75, 76]. Essas vantagens advêm da rápida solidificação das gotículas atomizadas a gás durante o “vôo” e após a deposição sobre um substrato formando um depósito crescente. Segundo CUI *et al.* [74] os materiais formados são caracterizados por: (1) eliminação de macrossegregação; (2) estruturas refinadas de grãos equiaxiais; (3) refinamento dos precipitados da fase primária; (4) oxigênio baixo conteúdo; (5) melhor capacidade de trabalho a quente.

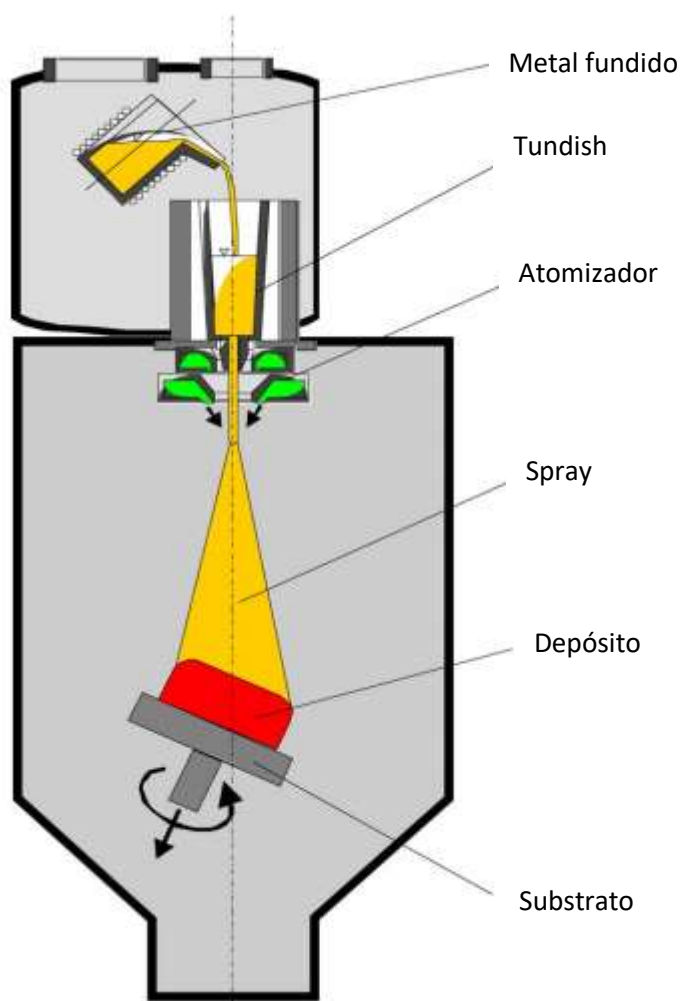


Figura 9: Representação esquemática do processo de conformação por spray. Adaptado de [74].
Vários autores citam também exemplos de outras ligas produzidas com sucesso pelo processo de conformação por spray, tais como ligas de alumínio [77], aços ferramentas [78], aços inoxidáveis [79, 80], superligas de níquel [81] e ferros fundidos brancos com alto teor de cromo [82].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi adquirido amostra de liga de alta entropia CrMnFeCoNi de composição equiatômica, processada pela técnica de conformação por spray no laboratório de fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Vale ressaltar que, até o momento, não há relatos na literatura da caracterização desta LAE conformada por spray após laminação. A liga foi processada por spray com temperatura de vazamento de 1600 ° C. A pressão de atomização era de 0,5 MPa com uma razão mássica gás-metal de 2,4 (RGM). A matéria-prima utilizada foi cromo, cobalto, níquel e manganês com uma pureza mínima de 99,9% em peso e um aço inoxidável AISI 316 L. A composição química do AISI 316L é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do aço AISI 316 L usado como matéria-prima para o LAE CrMnFeCoNi.

%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo
0,03	0,402	1,78	16,00	10,00	0,031	0,039	2,00
%Nb	%W	%Co	%Cu	%V	%Ti	%Fe	
0,004	0,048	0,163	0,336	0,056	0,011	Balance	

A amostra produzida por conformação por spray, de massa 2Kg, foi cortada em seis chapas para sua conformação mecânica, conforme mostra a figura 10. Portanto, pequenas chapas com dimensões de 60 mm (comprimento) x 20 mm (largura) x 15 mm (espessura) foram obtidas. As seis chapas cortadas foram posteriormente esmerilhadas utilizando o Moto Esmeril 5" modelo ME-5 com a finalidade de remover defeitos superficiais que, por ventura, possam existir na

superfície das amostras como também de retirar todas as arestas que poderiam concentrar tensões durante os passes de laminação.

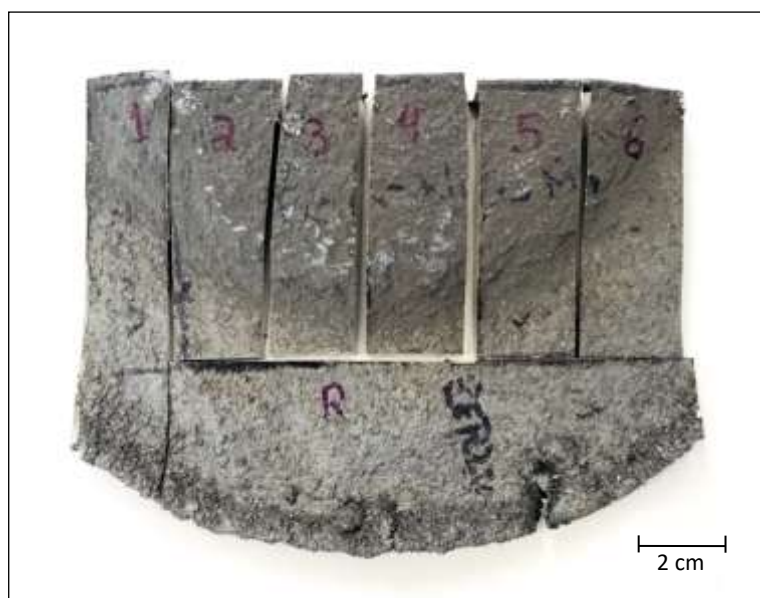


Figura 10: Amostra em cortes da liga CrMnFeCoNi processada pela técnica de conformação por spray.

.

4.2 Laminação a frio

Após o processo de esmerilhamento, as amostras foram laminadas à frio, ao longo do sentido longitudinal, no laminador Frohling com diâmetro de cilindro de 140 mm, presente no Laboratório de Conformação Mecânica do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais (Demet-UFMG), obtendo-se deformações verdadeiras de 30% (CR30), 50% (CR50), 90%(CR90) e 146% (CR146). Cada deformação foi realizada utilizando pequenas reduções de espessuras em cada passe. Um mínimo de 6 passes foi usado para o CR30 e um máximo de 20 passes foi aplicado para o CR146. Na figura 11 é apresentado a amostra no estado como fundido e com deformações de 50 e 90% respectivamente.



Figura 11: Amostra no estado sem deformação e com deformações de 50% e 90%, respectivamente.

4.3 Caracterização microestrutural e mecânica

A caracterização das amostras foi realizada por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Ótica (M.O), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) via Elétrons Secundários (SE) e via Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microdureza Vickers e Ensaio de Tração.

4.3.1 Análise por Difração de Raios-X

Os ensaios de DRX foram realizados no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, com a finalidade de caracterizar a presença das fases, bem como o parâmetro de rede após as diferentes deformações. As amostras foram cortadas em uma dimensão de 2x2cm, lixadas com lixas de grana de 300, 400, 600, 1200, 2000 e 4000 passando posteriormente ao polimento em panos com pasta de diamante de 4 μ m e 3 μ m e lavadas com água. As análises foram realizadas em um difratômetro Philips-PANalytical Empyrean, com as seguintes condições: radiação Cu K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) com varredura de 10 a 120°, e variação do ângulo de 0,02° a cada 1s.

4.3.2 Análise por Microscopia Ótica

Para a caracterização microestrutural por microscopia ótica, as amostras foram cortadas, embutidas a frio e preparadas por lixamento e polimento utilizando lixas de grana de 100, 300, 400, 600, 1200, 2000 e 4000 passando posteriormente ao polimento em panos com pasta de diamante de 4 μ m, 3 μ m e 1 μ m. Para revelar a microestrutura, realizou-se ataque químico por imersão com reativo água régia, uma solução de ácido nítrico e ácido clorídrico em proporção de 1:3, durante 25s. Subsequentemente, as amostras foram lavadas com água, álcool e secada ao ar quente. As amostras foram analisadas nas seções transversal, longitudinal e sentido da laminação. Utilizou-se o microscópio ótico da marca LEICA equipado com uma câmera digital com resolução de 640 x 480 pixels e software analisador de imagens Leica MW.

4.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise microestrutural através de elétrons secundários, as amostras foram previamente lixadas com uma sequência de lixas de 100 a 4000, passando posteriormente ao polimento em panos com pasta de diamante de 4 μ m, 3 μ m e 1 μ m e, em seguida, atacadas com reativo água régia por 25s. O microscópio eletrônico de varredura utilizado é da marca FEI modelo INSPECT S50. Para a determinação de composição das amostras, um sistema de energia dispersiva (EDS), acoplado ao MEV, foi utilizado. O equipamento é da marca EDAX, modelo Genesis, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

4.3.4 Análise por EBSD

A preparação das amostras para determinação da textura por EBSD seguiu o mesmo procedimento até o polimento com pasta de diamante de 1 μ m. Subsequentemente, as amostras foram polidas em solução contendo 10mL de

Lubrificant Blue (DP) e 30mL sílica coloidal de 0,05 μ m por 24h na politriz. As análises foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo Inspect S50, equipado com detector EBSD (Electron backscatter diffraction), do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

4.3.5 Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para as análises por microscopia eletrônica de transmissão, as amostras foram preparadas em um FIB equipado com um duplo feixe (feixe de elétrons e feixe de íons de gálio), equipamento Quanta FEG 3D FEI. Inicialmente a superfície da amostra a ser retirada foi protegida com um depósito de platina, usando feixe de elétrons a tensão de 20kV e corrente de 0,84nA. Posteriormente foi feito um desbaste grosso ("regular cross section") de 22 μ m de comprimento, 10 μ m de largura e 8 μ m de profundidade, usando íons de gálio a 20kV e 15nA. Afinamento da lamela ("cleaning cross section") foi realizado diminuindo a corrente para 1,1nA. Posteriormente a amostra foi cortada e fixada na grade para TEM usando novamente o depósito de platina. O esquema da preparação por FIB da liga estudada pode ser visualizado na figura 12. Finalmente a amostra foi afinada até uma espessura menor de 100 nm, usando feixe de íons de gálio a 5kV e 70pA. Nesse estágio a amostra está pronta para ser observada no TEM (Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV). Imagens de campo claro (BF), imagens de campo escuro (DF) e padrões de SAED (área selecionada de difração de elétrons) foram registradas usando um microscópio eletrônico de transmissão (MET, Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV). Todos os mapas de orientação foram registrados com o uso de ACOM - Mapeamento cristalográfico e de orientação automático para TEM, sob um sistema ASTAR de nanomegas. O ASTAR é um Sistema de indexação e mapeamento de fases automatico desenvolvido para microscópio de transmissão. Ele é um sistema ultra rápido que pode realizar uma aquisição entre 5 a 10 min em uma área de 5x5 microns (500x500 pontos) com a câmera CCD dedicada. Quando combinado com

o sistema de precessão permite a obtenção de mapas de orientação e de fases com extrema precisão.

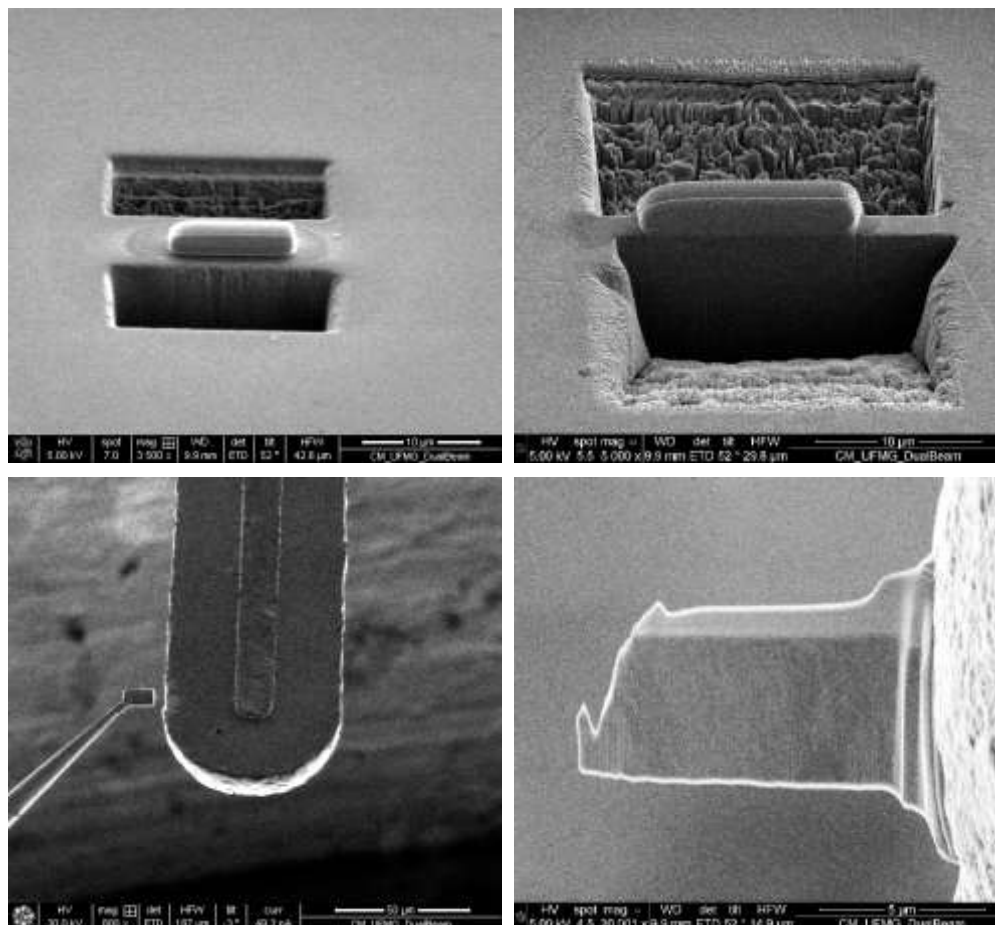


Figura 12 Imagens da sequência de preparação das amostras para TEM, usando FIB.

4.4 Ensaios mecânicos

Com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas das amostras após a laminação a frio em diferentes deformações, foram realizados ensaios de microdureza e ensaios de tração. O ensaio de microdureza foi realizado em todas as amostras conforme a norma ASTM E384(42). Em cada amostra foram realizadas dez medidas de dureza ao longo da espessura na seção longitudinal, utilizando-se a escala Vickers. Os ensaios foram realizados com carga de 500gf e tempo de penetração de 15 segundos em um microdurômetro da marca Future

Tec FM 700. Os ensaios de tração foram realizados em corpos de prova (CP) de tamanho reduzido, cujas dimensões estão apresentadas na figura 13. Os CP's foram usinados a partir do depósito conformado por spray e a partir das amostras laminadas de 146% da liga CrMnFeCoNi. Os ensaios de tração foram realizados com uma velocidade de 0,022 mm/s e o alongamento (%Al4D) foi medido com o auxílio de um extensômetro.



Dimensão nominal	Dimensões (mm)
	Corpo de prova reduzido (mm)
G – Comprimento da parte útil	$22 \pm 0,1$
W – Largura da parte útil	$5 \pm 0,1$
T – Espessura	3
R – Raio de concordância, min.	5
L – Comprimento total	60
A – Comprimento da parte útil	23
B – Comprimento da cabeça	15
C - Largura da cabeça, aprox.	9

Figura 13: Dimensões do corpo de prova de tração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise da Difração de Raios-X

A figura 14 mostra os padrões de difração de raios-X da liga conformada por spray no estado como fundida e em quatro condições de deformação. Apenas a fase

CFC foi detectada em todas as condições; sem apresentar nenhum pico referente a segundas fases. Esses resultados confirmam que, em geral, as ligas conformadas por spray CrMnFeCoNi são compostas principalmente por uma fase CFC. A amostra na condição bruta de spray não possui orientação preferencial, conforme o esperado, devido aos mecanismos de solidificação da conformação por spray [80]. Também foi observado na figura 14 que a largura de cada pico de difração aumentava gradualmente com o aumento da deformação. Isso se deve ao refinamento da microestrutura, aumento da quantidade de defeitos, acúmulo de tensão residual e distorção da rede [22, 63, 83]. No trabalho de HOU et. al. [18] com laminação da LAE $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNi}$, a razão de intensidade de pico I_{220} / I_{200} variou durante a laminação a frio, o que segundo os autores sugere uma formação de textura. A partir disso, o mesmo foi analisado neste trabalho. A razão entre as intensidades I_{220} / I_{200} observadas na amostra bruta de spray foi de 0,65, enquanto a mesma razão observada na amostra de CR146% foi de 2,44. Ou seja, esta razão é aproximadamente quatro vezes maior no estado deformado do que no caso da amostra sem deformação, sugerindo uma formação de textura do tipo {220} durante a laminação a frio. Uma análise semelhante foi relatada nos estudos de [18, 22, 84]. Em [22], também foi relatada uma possível formação de textura do tipo {220} para HEAs FeCoCrNiMn após laminação a frio severa.

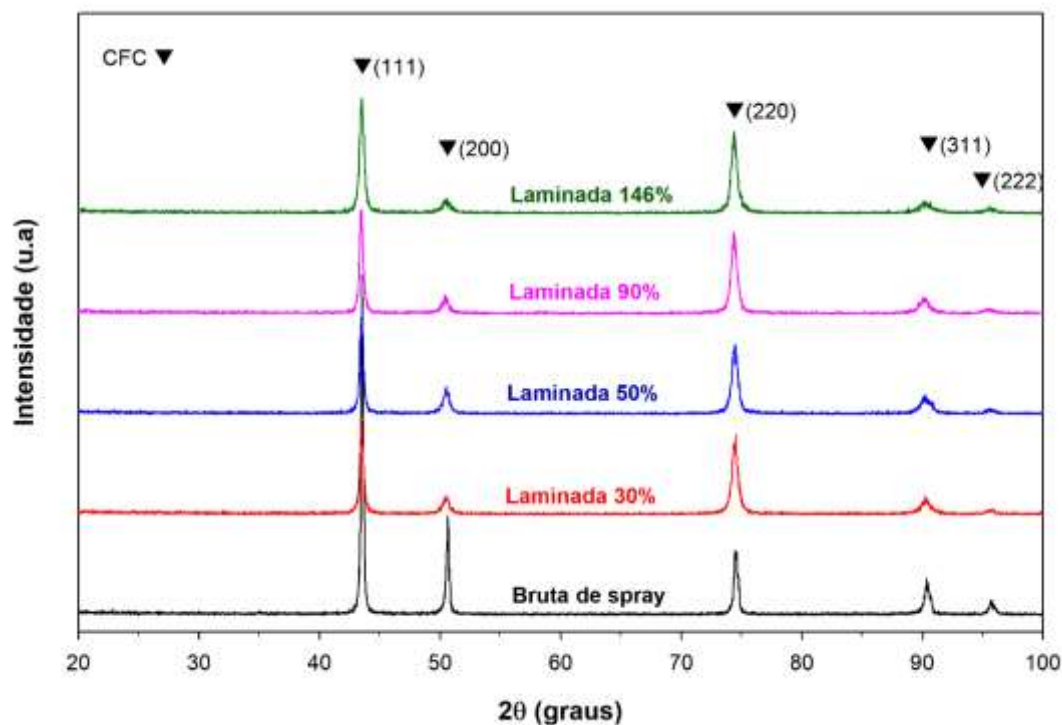


Figura 14: Difratoograma de Raios-X para as cinco condições estudadas da liga CrMnFeCoNi.

5.2 Evolução microestrutural

A Tabela 3 mostra a composição química da amostra determinada por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX). O resultado indica que a liga é praticamente equiatômica. O valor residual de Mo e Si detectados vem do processamento da liga, que utilizou um aço inoxidável AISI 316L (Tabela 2). O resultado de composição química mostra também os cuidados que foram tomados durante o processo de conformação do spray para que todos os elementos presentes apresentassem essas frações atômicas semelhantes (%), em particular a destreza para que o manganês não tivesse perda por evaporação durante o processo.

Tabela 3. Composição química da liga CrMnFeCoNi conformada por spray, determinada por EDX.

Elemento	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Si
% at.	20,5 ± 0,1	19,2 ± 0,1	19,1 ± 0,2	19,5 ± 0,1	21,5 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,9 ± 0,2

As micrografias em MO na figura 15 mostram uma comparação desta liga das condições bruta de spray (a) com CR146 (b). Observou-se na figura 15a que a amostra bruta de spray mostra uma região com porosidades, proveniente do processo de conformação por spray. Essas porosidades são possíveis pontos de propagação de trincas que podem diminuir a resistência à tração. Na figura 15b, observou-se que após a laminação a frio as porosidades diminuíram devido ao fechamento dos poros causado pelo processamento mecânico. O fechamento dos poros indica um aumento na resistência, pois diminuiu os possíveis pontos de concentração de tensão do material em questão. A figura 16a mostra uma imagem em MEV de outra região da amostra analisada. Foi observado que mesmo os vazios maiores foram fechados com a laminação. A figura 16b mostra o aspecto em MEV da amostra CR146.

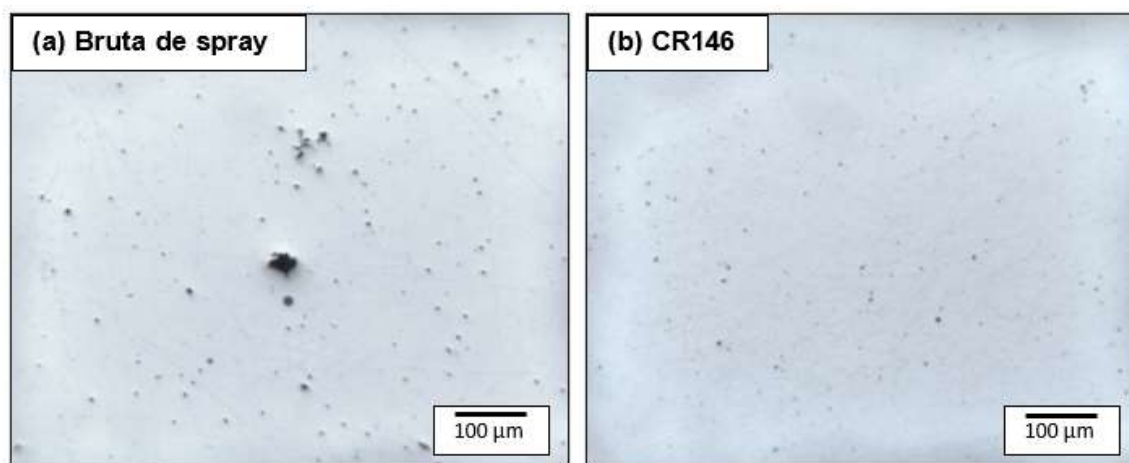


Figura 15: Micrografias em MO das seções transversais com (a) porosidades na amostra bruta de spray. Após a laminação a frio, os poros diminuíram conforme mostrado em CR146 (b).

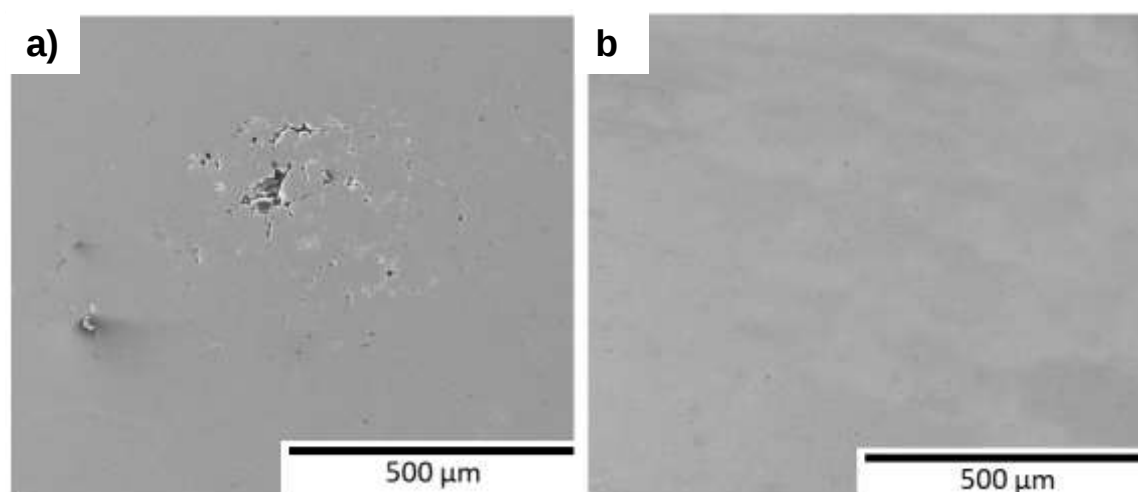


Figura 16: Detalhes nas micrografias em MEV-SE mostrando as (a) porosidades na amostra bruta de spray e em (b) quase nenhum poro na CR146 devido ao fechamento dos poros causado pela laminação a frio.

A figura 17a apresenta uma imagem em MEV da inclusão na amostra bruta de spray e seu respectivo resultado EDX. Várias dessas inclusões foram analisadas por EDX e mostraram-se ricas em Cr, Mn e O, como mostram os resultados de EDX. De acordo com [45], este resultado indica que elas são óxidos, provavelmente do tipo Cr_2MnO_4 . A presença de tais inclusões não é surpreendente, pois foram encontradas anteriormente nesta liga [35, 39, 45]. Verificou-se que algumas inclusões também são ricas em Mn, Si e S, indicando que são inclusões duplex de sulfetos de manganês e silicato, conforme mostrado na figura 17b com os respectivos resultados de EDX. Provavelmente elas são resultado dos elementos introduzido como impureza através das matérias-primas (aço AISI 316 L, Tabela 2). Além dessas inclusões, não foram observadas partículas intermetálicas atribuíveis aos elementos constituintes desta LAE nas amostras bruta de spray e CR146, corroborando com os resultados de DRX.

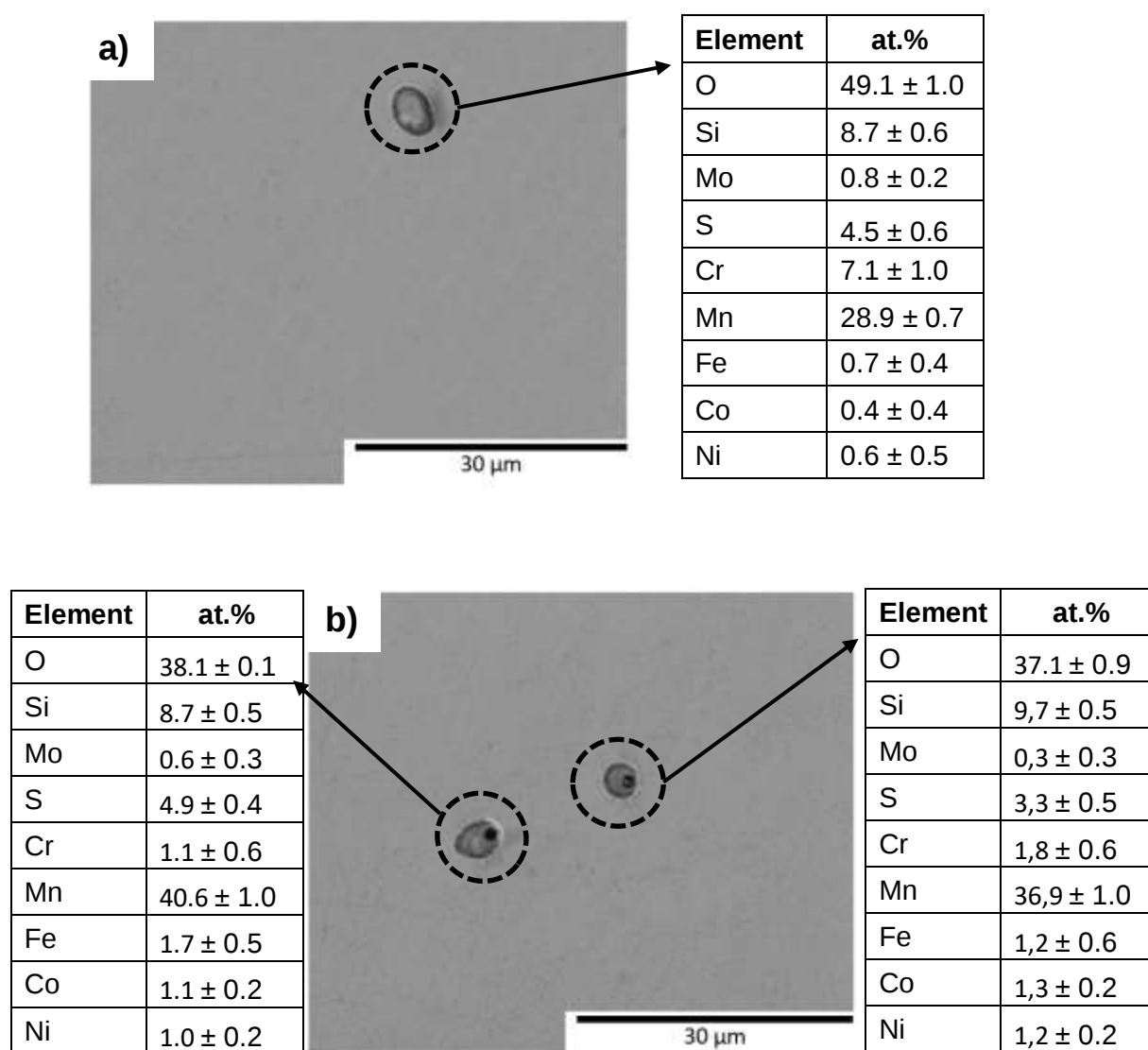


Figura 17: Detalhes nas micrografias em M.E.V. mostrando em (a) inclusões ricas em Cr e Mn e (b) inclusões ricas em Mn, Si e S e com menos Cr.

A figura 18 mostra as características microestruturais da amostra de CrMnFeCoNi conformada por spray analisadas por EBSD. Como mencionado nas análises de DRX, a amostra bruta do spray não possui orientação preferencial, como pode ser visto na figura 14. Também são observados tamanhos de grãos equiaxiais com distribuição homogênea. O presente resultado é diferente dos observados em outros estudos na literatura [23, 46, 47, 49]. Geralmente, eles apresentaram a microestrutura da LAE CrMnFeCoNi processada por fusão de arco elétrico ou fusão de indução, na qual exibiram microestrutura dendrítica com segregação significativa [23, 46, 47, 49]. Portanto, esses lingotes precisaram de tratamento térmico de homogeneização para obter uma microestrutura de grãos equiaxiais,

para uma posterior conformação mecânica. Sathiaraj et al. relatou em [16] que a LAE CrMnFeCoNi produzida por fusão a arco elétrico e homogeneizada a 1100°C apresentou grãos com tamanho médio de 100 μm ; após 80% de redução e recozimento a 1200°C, o tamanho médio de grão foi reduzido para 75 μm . Usando uma LAE CrMnFeCoNi com Al e sem tratamento térmico, [18] relatou que, na condição bruta de fusão, a microestrutura exibia grãos dendríticos com tamanho médio de 60 μm .

Foi determinado por EBSD que a microestrutura bruta do spray apresentava grãos equiaxiais com tamanho médio de cerca de 25 μm . Em outros trabalhos, foram necessários processamentos termomecânicos adicionais e tratamentos térmicos para obter tamanhos de grãos em torno de 25 μm [15-17, 23, 37, 45, 85, 86]. Em nosso estudo, foi obtido um depósito com baixos níveis de macrosegregação (ou mesmo ausente macrosegregação), com grãos equiaxiais refinados, mostrando que o processo de conformação por spray pode ser uma rota interessante para a produção de ligas de alta entropia sem a necessidade de se recorrer a tratamentos térmicos posteriores.

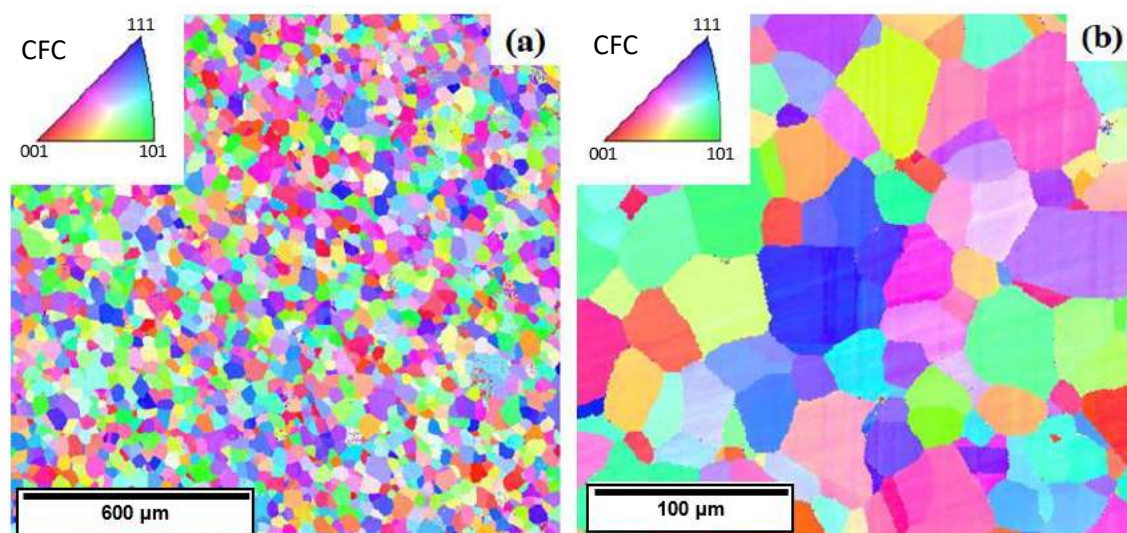


Figura 18: Imagens por EBSD mostrando o mapa de orientação cristalográfica da fase CFC da liga CrMnFeCoNi conformada por spray em duas ampliações. (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.

As micrografias em microscopia ótica na figura 19 mostram as características microestruturais das amostras laminadas a frio e bruta de spray ao longo de todas as seções. Os resultados revelaram estruturas de grãos homogêneos e equiaxiais

para a condição bruta de spray, bem como uma mudança no formato dos grãos com as deformações CR30, CR50, CR90 e CR146. Os grãos ficaram mais alongados e orientados na direção de laminação, como esperado para uma amostra laminada a frio. Para as amostras mais deformadas, é possível observar, principalmente na seção longitudinal, os grãos com maior alongamento, o que representa um alto encruamento. Isso indica um aumento na dureza e na resistência a tração.

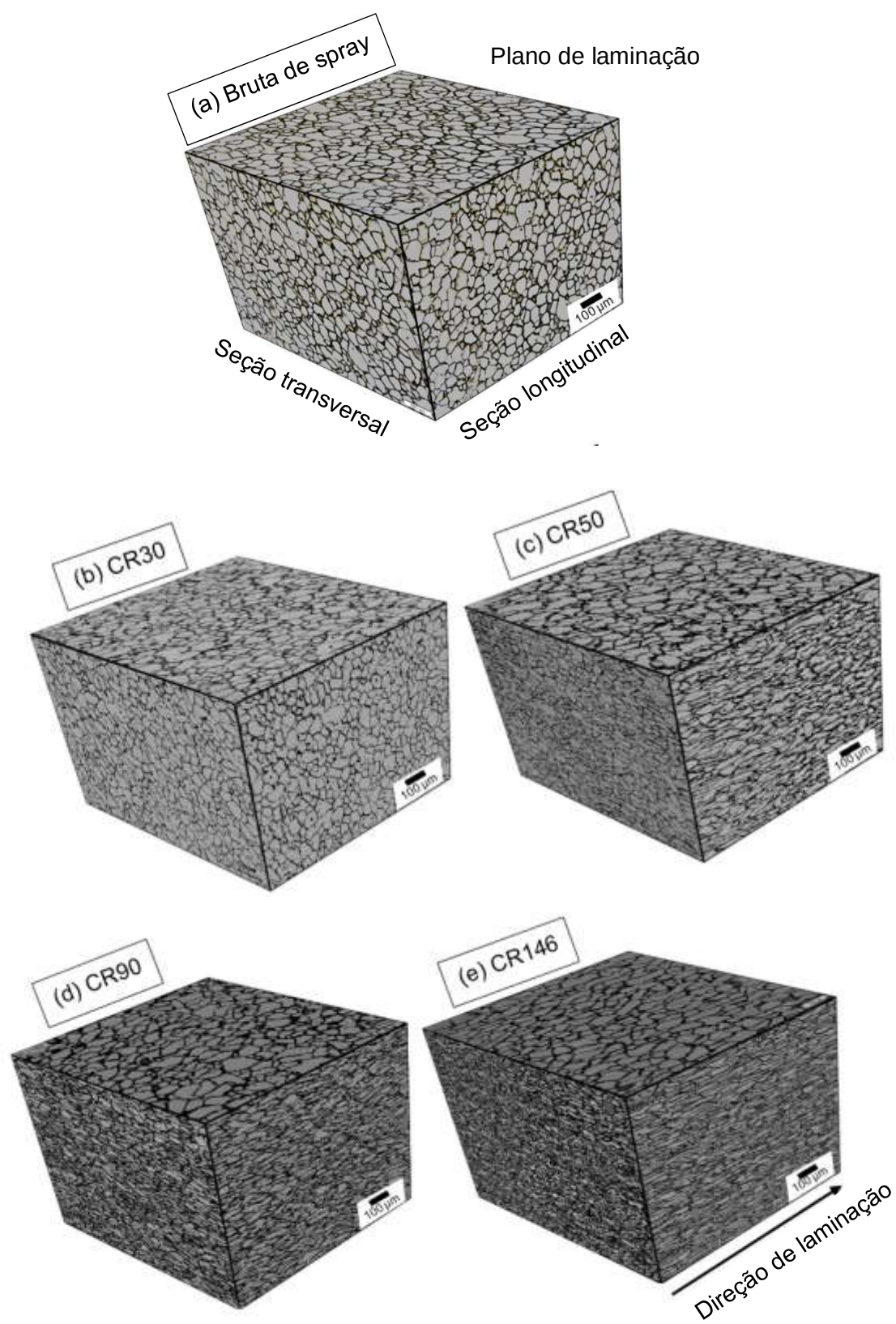


Figura 19: Detalhes em microscopia ótica mostrando a evolução da microestrutura com o aumento da deformação verdadeira em (a) bruta de spray, (b) CR30, (c) CR50, (d) CR90 e (e) CR146.

Seção transversal, seção longitudinal e seção do plano de laminação com ataque água regia. A direção de laminação para todas as amostras é indicada em (e).

A figura 20 apresenta micrografias de MEV para todas as condições estudadas, na seção do plano de laminação. Não foi observada segregação perto dos contornos de grãos. Os círculos nas figuras 20a e 20b indicam pontos de corrosão causados pelo ataque químico usado para revelar os contornos de grãos. Todos os pontos indicados pelos círculos foram verificados por EDX para fins de confirmação.

De acordo com [24, 87], as ligas de alta entropia CrMnFeCoNi se deformam primeiro por deslizamento de discordâncias. No entanto, maclas também são observadas nessas ligas quando a deformação plástica é aplicada. Em nosso estudo, as maclas foram estudadas em microscopia eletrônica de transmissão para a amostra CR146. Na figura 20 é possível observar as maclas dentro dos grãos. Além disso, percebe-se que um aumento na deformação promoveu um aumento na quantidade de maclas. Elas são evidenciadas pelas setas nas figuras 20b e 20c. Essas imagens foram comparadas com as imagens de [64, 88-91], que relataram que são maclas mecânicas.

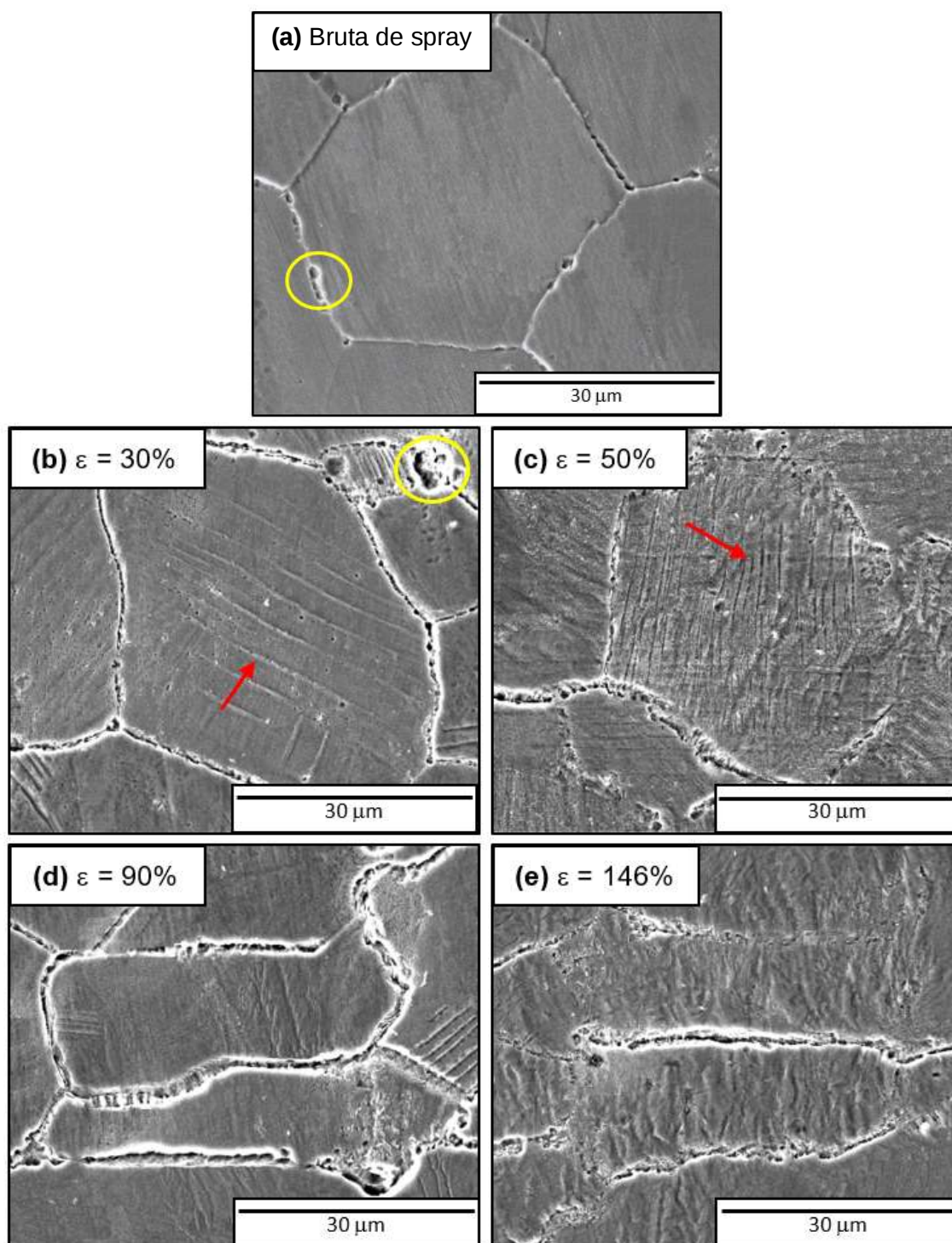


Figura 20: Detalhes da microestrutura MEV-SE da LAE CrMnFeCoNi conformada por spray em (a) bruta de spray, (b) CR30, (c) CR50, (d) CR90 e (e) CR146. Seção do plano de laminação com ataque água régia.

Para confirmar a existência das maclas, a amostra foi analisada por MET e por mapeamento cristalográfico automático de difração de elétrons, através do equipamento ASTAR acoplado ao microscópio. As imagens obtidas pelo ASTAR

correspondentes às micrografia de MET em campo claro são mostradas na figura 21a. Maclas com orientações diferentes podem ser vistas no mapa de orientação da figura 21b., de acordo com o código de orientação. O perfil de desorientação das maclas, visto na figura 21c, foi obtido a partir de dados sobre maclas interceptadas pela linha na figura 21b. Os 89 pontos igualmente espaçados a 10 nm foram analisados e o grau de desorientação está relacionado ao ponto adjacente. A partir deste gráfico, é possível observar alterações no grau de orientação causadas pelas maclas. É evidente 7 picos referentes a uma desorientação de 60 graus. Com essa desorientação, esses contornos de maclas de alto ângulo são como barreiras para o movimento das discordâncias, assim como os contornos de grãos. Analisando os picos menores com mais detalhes na figura 21d. é possível observar um pico de desorientação com quase 10 graus e outros com desorientação menor que 2 graus. Essa análise sugere que esses picos de baixo ângulo identificados podem ser referentes a desorientação causada pelos sub-grãos formados pelas células de discordâncias que essa liga pode apresentar. De acordo com [92], a desorientação causada pelos contornos das células de discordâncias são de baixo ângulo, sendo inferiores a 15 graus.

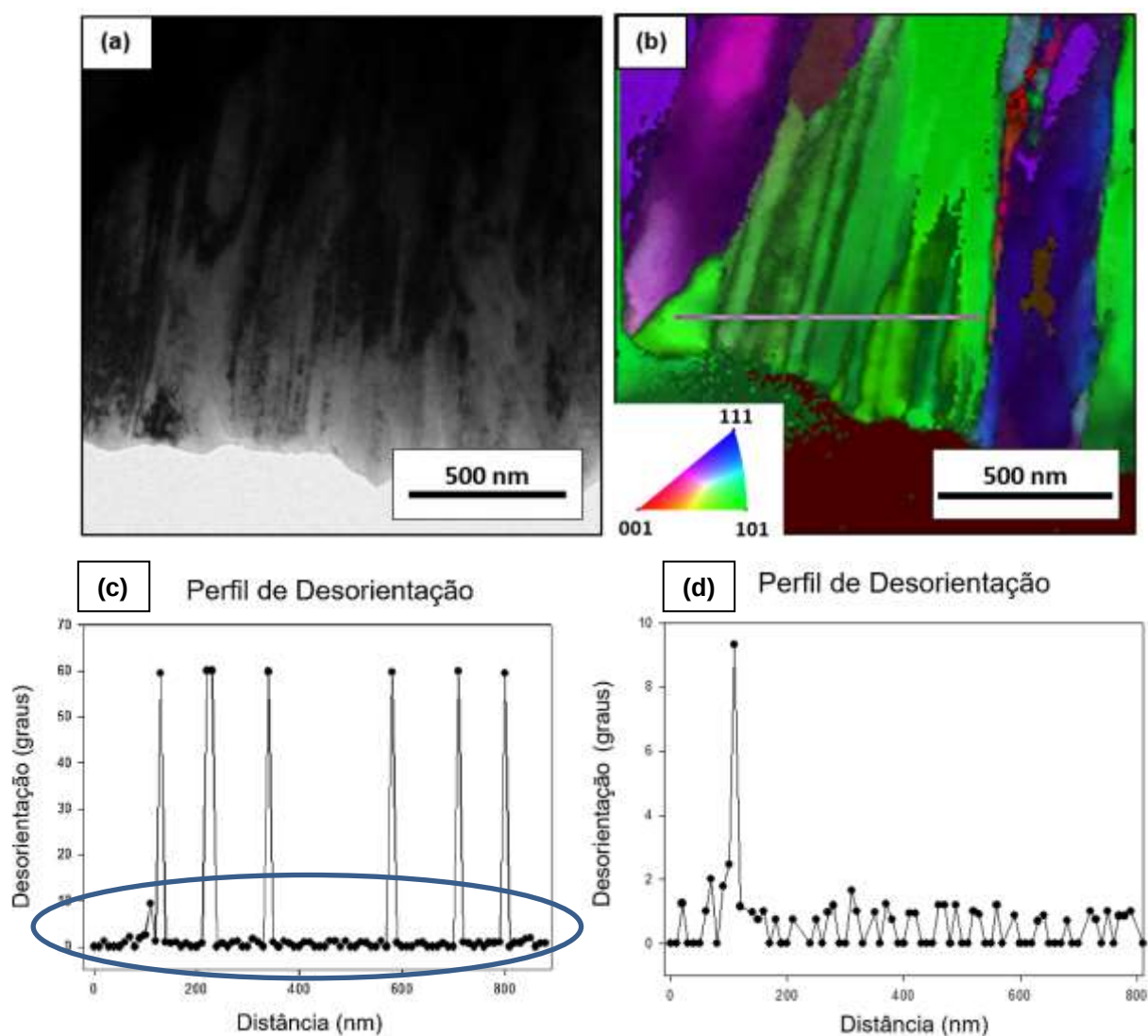


Figura 21: Imagem de orientação por ASTAR, investigação da amostra CR146. (a) Micrografia MET BF correspondente à imagem ASTAR (b) maclas com diferentes orientação e código de orientação. (c) perfil de desorientação correspondente à linha em (b). (d) Perfil de desorientação focando na área circulado em (c) para contornos de baixo ângulo.

5.3 Células de Discordâncias

Nos estágios iniciais da deformação, a evolução microestrutural está associada à formação de emaranhados de discordâncias. Deformações maiores resultam em densidades de discordâncias mais altas e eventualmente resultam em sua reorganização nas estruturas celulares em torno de 20% de deformação [24, 63].

Laplanche *et. al.* [24] relataram a evolução da densidade de discordâncias em 4,2 até 20,1% de deformação medidas por microscopia eletrônica de transmissão. Eles indicaram que as LAE CrMnFeCoNi apresentam valores de densidade de discordância com cerca de $0.5 \times 10^{14} \text{p (m}^{-2})$ para $\epsilon = 4,2\%$ e cerca de $2.9 \times 10^{14} \text{p (m}^{-2})$ para $\epsilon = 20,1\%$. A análise da densidade de discordâncias por MET não é recomendada para maiores deformações porque os emaranhados de discordâncias prejudicam as medições. Foi observado em [24] que em 20% de deformação a magnitude das barras de erro aumenta com a deformação devido à dificuldade crescente de medir as densidades de discordâncias.

Nas ligas com alta energia de falha de empilhamento (EFE), as discordâncias têm alta mobilidade e alta tendência a rearranjar-se e, por consequência, aniquilar-se. Portanto, nessas ligas é mais fácil formar estruturas de células de discordâncias. Pelo contrário, ligas com baixo EFE têm baixa tendência a formar estruturas celulares de discordâncias devido à baixa mobilidade desses defeitos, sendo mais propensos à recristalização [67]. Embora as LAE CrMnFeCoNi apresentem baixo EFE [16], relatos anteriores mostram rearranjos de discordâncias e formação de estruturas celulares de discordâncias em uma LAE CrMnFeCoNi [22, 24] após laminação a frio. Acredita-se que a reorganização das discordâncias também ocorra neste trabalho, formando estruturas celulares. Para verificar esse processo, foi necessária uma análise mais detalhada da microestrutura por MET, como mostrado na figura 22. A figura 22a apresenta uma sequência esquemática da evolução da estrutura de discordâncias e a figura 22b, apresenta as micrografias obtidas por MET em campo claro (BF), mostrando a densidade de discordâncias e sua reorganização em estruturas celulares. Na figura 22b, correspondente ao CR30, são vistas claramente as células de discordâncias, com contornos de grão de baixo ângulos entre elas [67, 92]. Durante a laminação, emaranhados de discordâncias foram formados pela imposição de deformação. Com o aumento da tensão, elas foram rearranjadas, formando as estruturas celulares. Com maiores deformações, as discordâncias se acumularam nas paredes celulares, diminuindo o tamanho das células de discordâncias. Ou seja, quanto maior a tensão, menor é o tamanho das estruturas celulares. Isso explica a grande diferença entre o tamanho da célula obtido por [24] com 16% de

deformação em comparação com a deformação de 30% estudada neste trabalho. A estrutura celular de 30% de deformação é menor, como mostra a figura 22b.

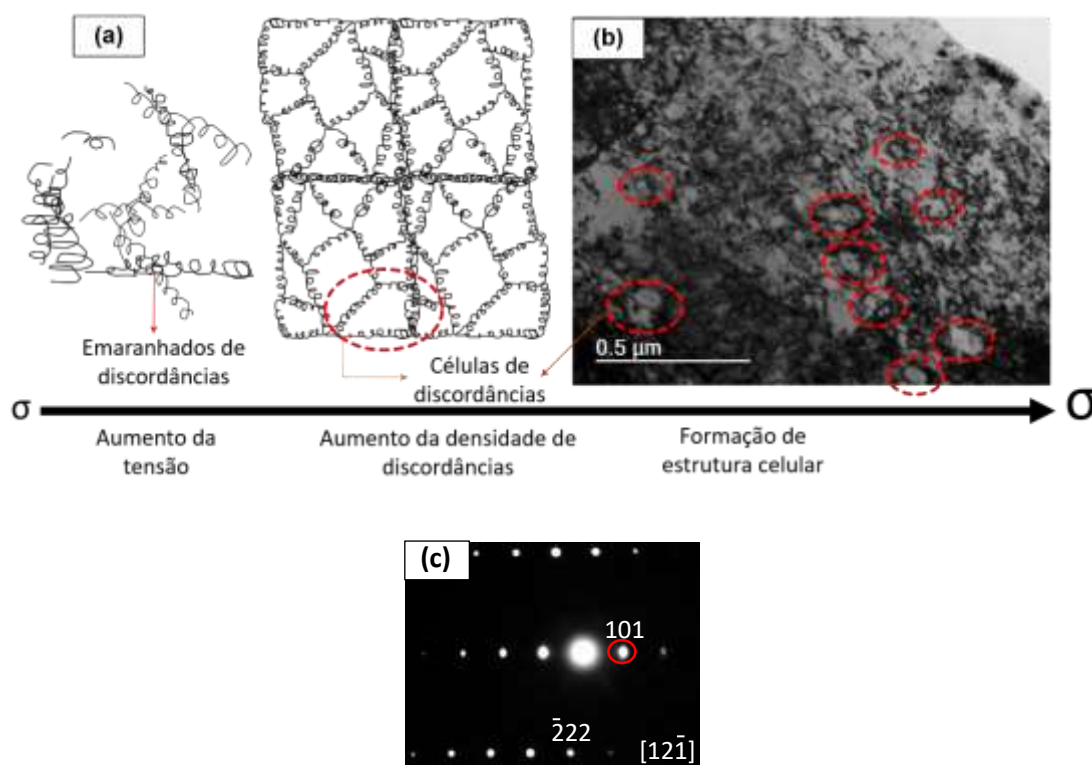


Figura 22: (a) Evolução esquemática da formação da estrutura de discordância com o aumento da tensão. (b) Micrografia TEM BF mostrando a estrutura de discordância no CR30. (c) O ponto de difração circulado no padrão SAED foi utilizado para obter a imagem de campo claro (b).

5.4 Evolução da maclação e Hall-Petch Dinâmico

A microestrutura da amostra CR146 foi investigada por MET, como mostrado na figura 23. Para esta liga, estudos em [17, 24] também investigaram as microestruturas de amostras laminadas em baixas deformações, aproximadamente 2 a 20% da deformação verdadeira. A figura 23a mostra o padrão de difração de elétrons por área selecionada (SAED) da amostra CR146. Através do SAED, foi possível observar apenas uma única fase, CFC, como demonstrado anteriormente nos resultados de DRX e como já esperado para essa amostra. A deformação durante a laminação resultou em grãos muito deformados,

o que demonstra um padrão em forma de anel no SAED, pois a abertura a área selecionada utilizada engloba [22].

A relação entre o movimento de discordância e as maclas foi estudada neste trabalho para entender os mecanismos de endurecimento da liga CrMnFeCoNi. Como a deformação plástica corresponde ao movimento de um grande número de discordâncias, a capacidade de um material se deformar plasticamente depende, portanto, da capacidade de movimentação das discordâncias. Na amostra mais deformada, um grande volume de nanomaclas pode ser observado dentro dos grãos, como visto pelas análises anteriores de TEM e pelo mapeamento cristalográfico apresentado. A formação de nanomaclas nos grãos é o mecanismo responsável pela excelente capacidade de encruamento durante a laminação a frio. Como pode ser visto na microestrutura obtida por MET de alta resolução na figura 23b, as nanomaclas causam uma desorientação e por isso atuam como contornos de grãos, agindo como barreiras para a movimentação das discordâncias. Este fato foi relatado em outros trabalhos anteriores [19, 93, 94]. Por consequência é possível observar na figura 23c as discordâncias acumuladas nos contornos das nanomaclas. Na figura 23d, percebe-se os emaranhados de discordâncias tanto nos contornos de grãos quanto nas nanomaclas, como destacado na micrografia.

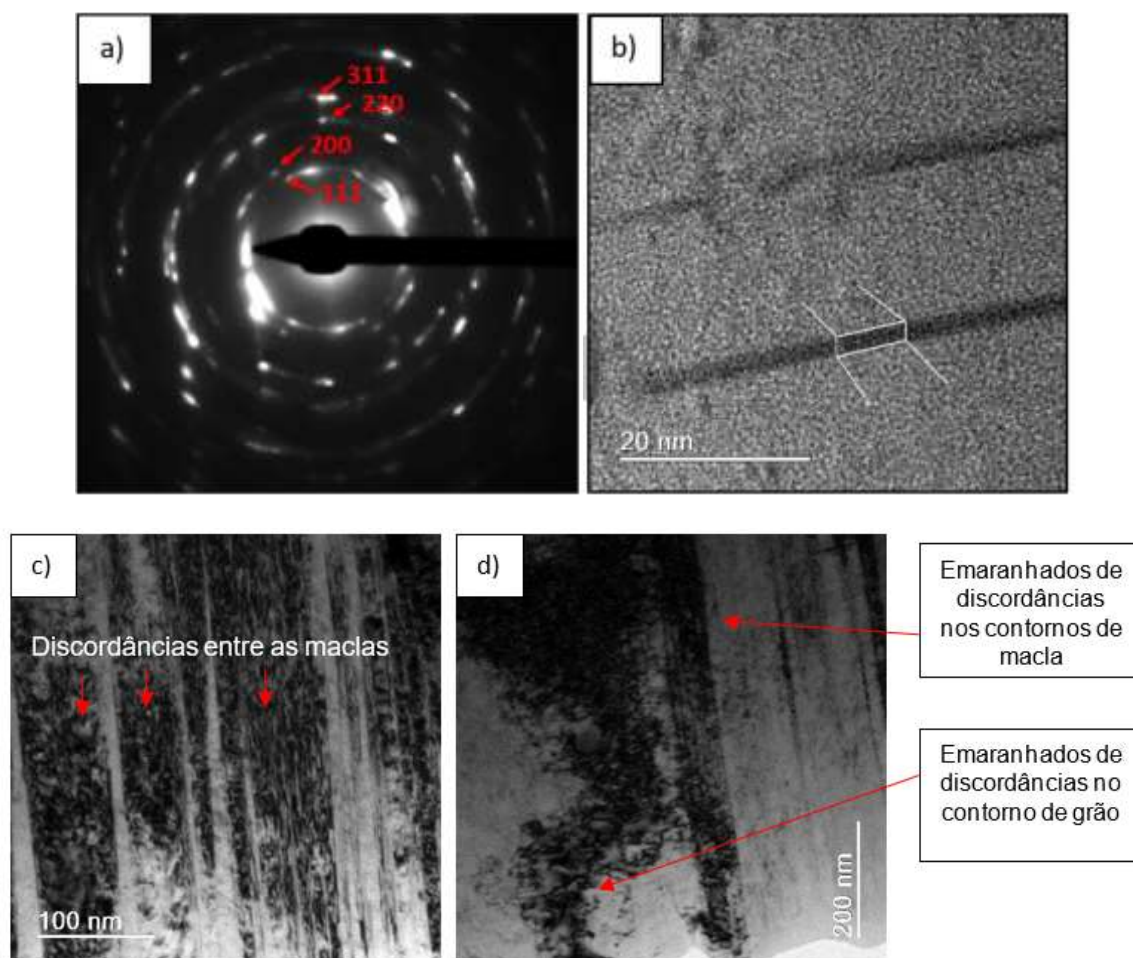


Figura 23: Micrografias MET da amostra CR146. (a) SAED (padrões de difração de área selecionada) como obtido a partir do CR146. (b) Imagem de alta resolução de uma macla agindo como barreiras para a movimentação das discordâncias. (c) Emaranhados de discordâncias nos contornos de nanomaclas. (d) Emaranhados de discordâncias em um contorno de grão e em um contorno de nanomaclas.

O processamento da liga de alta entropia por laminação a frio reduziu a distância entre contornos de grãos, dificultando a movimentação das discordâncias. Simultaneamente, as maclas induzidas pela deformação plástica reduziu gradualmente o caminho livre efetivo para a movimentação das discordâncias, como pode ser visto na figura 24. O evento observado é conhecido como efeito Hall-Petch Dinâmico e é relatado principalmente em aços TWIP [19, 64, 66, 68, 88-91, 95-97], mas também foi observado recentemente em uma LAE $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ [98]. De acordo com [19, 21, 24, 37, 64, 66, 68, 88-91, 93, 95-100], as maclas tendem a crescer com o aumento da deformação. Elas crescem dentro dos grãos até serem interrompidas por algum contorno de grãos ou por qualquer outro obstáculo que impeça o crescimento da interface. Assim, as

maclas determinam uma nova subdivisão dos grãos, progressivamente mais fina, delimitada por contorno de maclas e contornos de grãos. Portanto, dois tipos de interações causam o comportamento de endurecimento desses materiais. Uma é a típica interação de Discordância-Discordância e a outra é a interação de Discordância-Contornos de Maclas, que é o chamado efeito Hall-Petch Dinâmico.

Na Figura 24a, a imagem MET de campo claro (BF) da amostra CR30 é apresentada em uma região onde não há maclas, portanto as discordâncias têm um caminho livre para movimentação. Na figura 24b, uma micrografia similar na amostra CR146 é apresentada em uma região com alta densidade de discordâncias e maclas. À medida que a deformação aumenta durante a tensão, a fração volumétrica das maclas aumentam continuamente e os grãos são subdivididos em unidades menores. Assim, o efeito Hall-Petch Dinâmico pode ser considerado eficaz na promoção de um refinamento da microestrutura [19]. A formação de maclas mecânicas envolve a criação de novas orientações cristalográficas que, conseqüentemente, reduz progressivamente o movimento das discordâncias, resultando em um maior endurecimento do material.

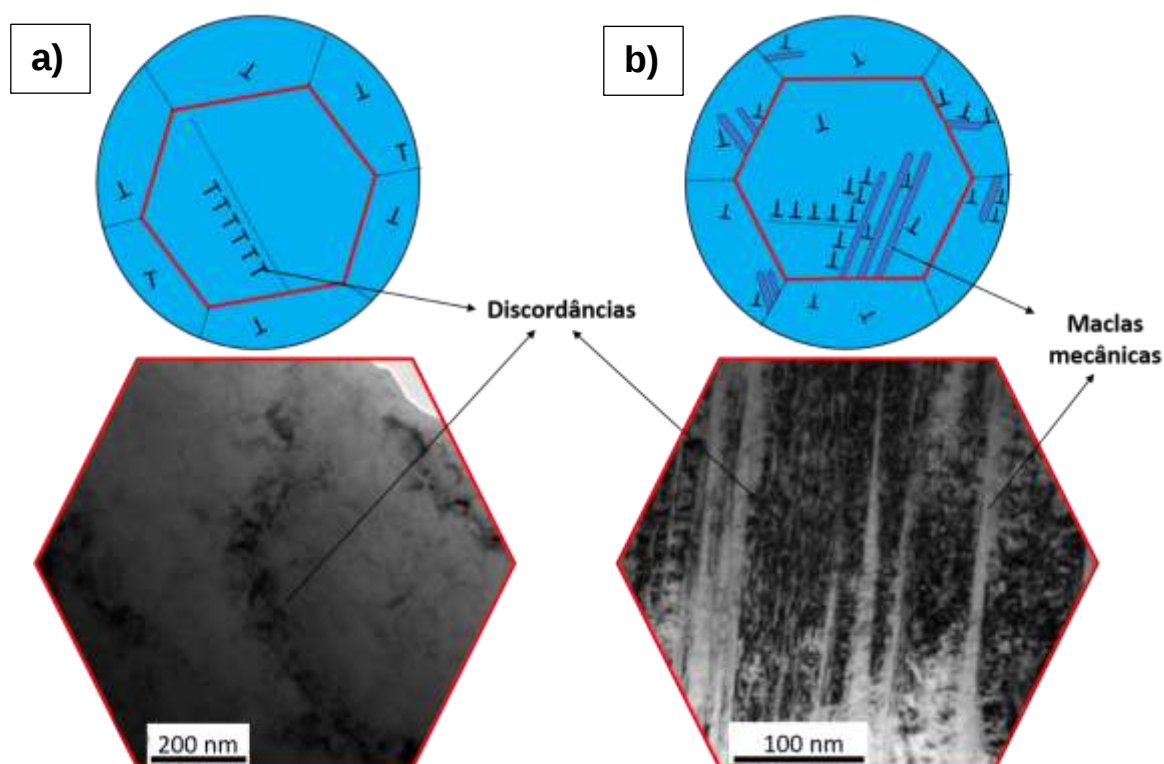


Figura 24: Ilustrações e micrografias MET-BF do efeito Hall-Petch dinâmico. (a) Discordâncias com um caminho livre para se movimentar; (b) Formação de maclas mecânicas com a criação de uma nova subdivisão dos grãos, delimitada por contornos de maclas.

A figura 25 mostra imagens por MET da amostra mais deformada. A imagem na figura 25a é uma micrografia de campo claro (BF) e a região delimitada por um retângulo tracejado é mostrada como uma imagem de campo escuro ampliado (DF) na figura 25b. Nesta micrografia, o feixe de maclas de deformação exibe um contraste brilhante enquanto a matriz circundante é mais escura. O padrão SAED correspondente, visto na figura 25c, revela dois conjuntos de pontos de difração pertencentes às maclas de deformação e à matriz CFC; o ponto de difração usado para a imagem de campo escuro está destacado com um círculo. Claramente, pode-se afirmar que a maclação ocorre na laminação em temperatura ambiente na LAE CrMnFeCoNi. Nesta amostra, que é a mais deformada, praticamente todos os grãos contêm nanomaclas.

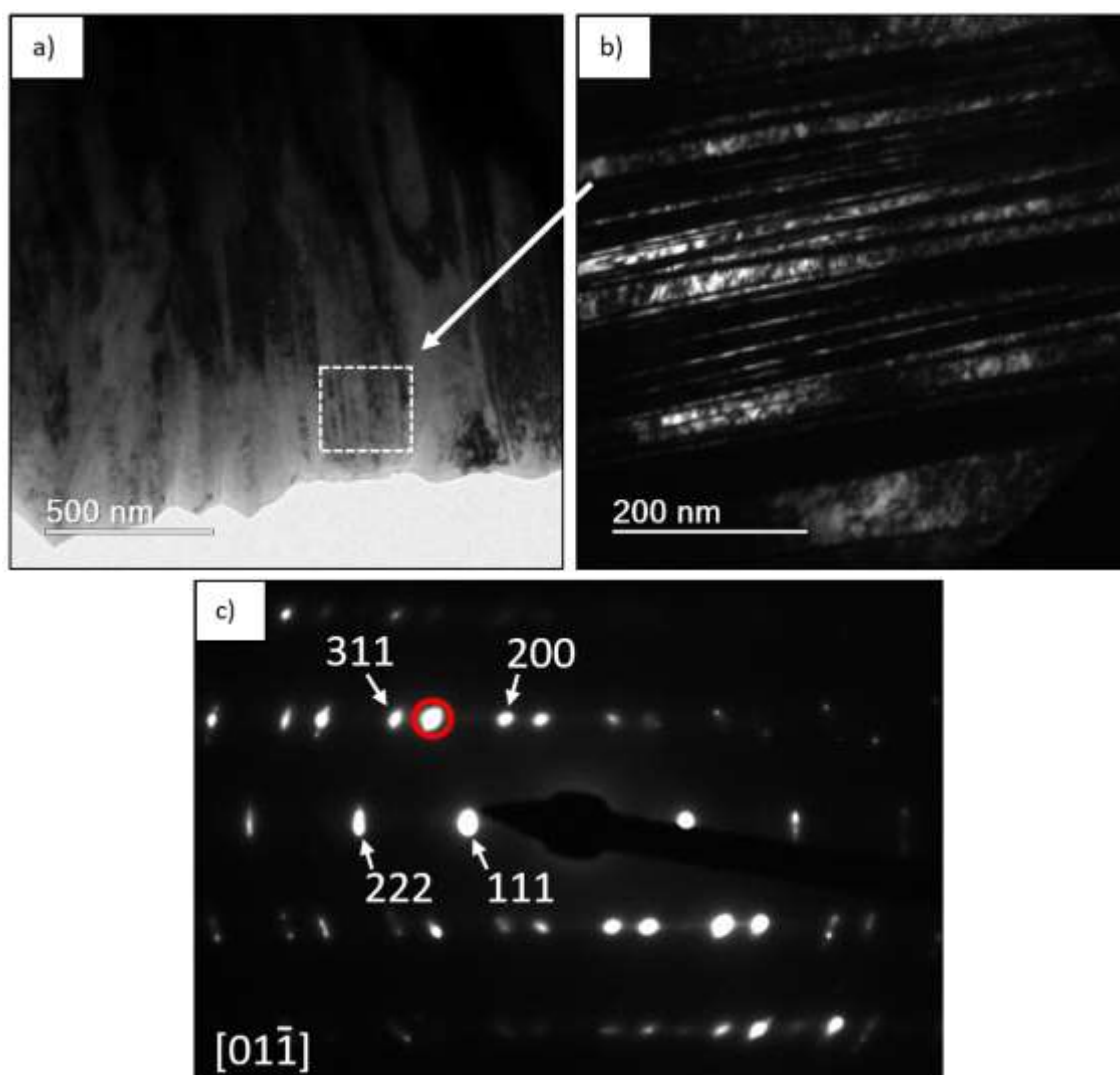


Figura 25: Imagens de MET das maclas na amostra CR146. (a) Imagem em campo claro, (b) imagem em campo escuro da área retangular tracejada em (a). (c) Padrão SAED mostrando pontos de difração das maclas e matriz. O ponto de difração circulado no padrão SAED foi utilizado para obter a imagem do campo escuro.

5.5 Propriedades mecânicas

Para verificar os mecanismos de endurecimento com as imposições de deformação, o perfil de microdureza Vickers foi determinado para as cinco condições de amostras e os resultados são mostrados na figura 26 e na tabela 4. A dureza da amostra bruta de spray é de 156 HV e aumenta com o aumento da deformação. Na CR146, a dureza da amostra é de 408 HV. Portanto, o resultado da microdureza da LAE CrMnFeCoNi na condição CR146 indica um aumento de

160% com relação a condição bruta de spray. Isto ocorre, principalmente, devido à presença de nanomaclas em todos os grãos da amostra CR146. Assim, podemos relatar que a resistência mecânica do material foi aumentada, como mostra os resultados da microdureza, devido principalmente ao efeito Hall-Petch Dinâmico. Em outras palavras, o aumento de resistência ocorreu devido à concentração dos contornos de grãos, que atuavam como barreiras no movimento de discordâncias e a redução da mobilidade de discordâncias causada por contornos de maclas, simultaneamente. Por esses motivos, houve um aumento elevado na microdureza da amostra de CR146.

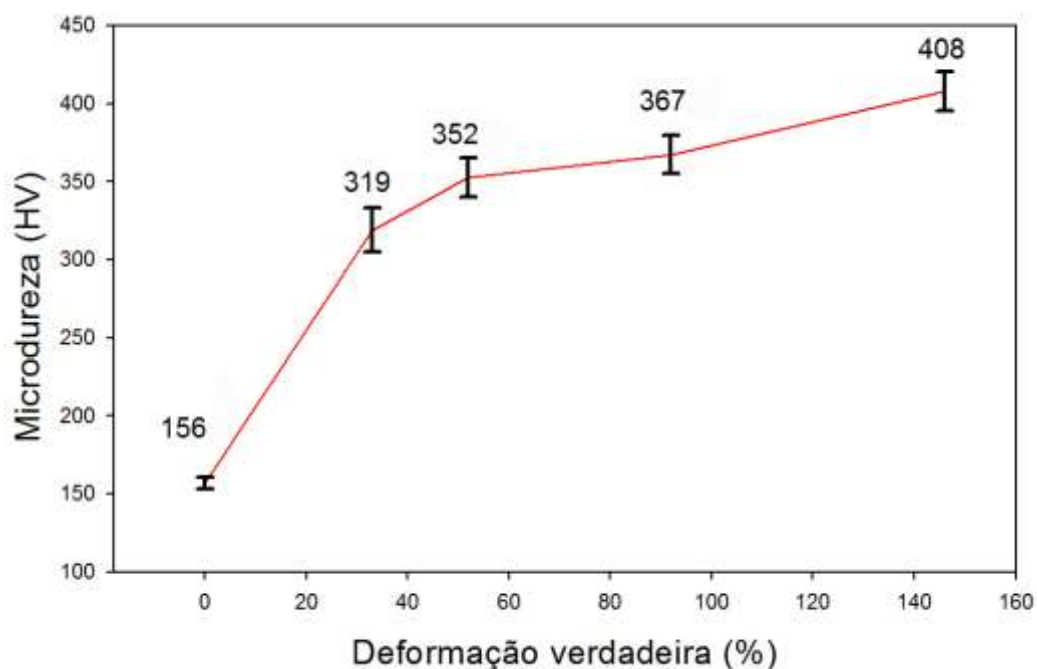


Figura 26: Microdureza da liga CrMnFeCoNi laminada a frio em função do grau de deformação.

Tabela 4: Perfil de microdureza Vickers para todas as condições das amostras estudadas.

Condição de laminação	0%	33%	52%	92%	146%
Microdureza Vickers (Hv)	157,3	316	356	366,3	409,7
	159,4	298,1	355,4	381	394,7
	154,3	311,8	370,4	372,3	416,7
	160	334,8	349,6	363,7	404,2
	159	333	371,3	347,4	414,4
	150,9	313,1	351,9	372,1	413,3
	162,3	327,4	341,5	359,5	393,5
	157,9	333,5	344,2	350,5	434,5
	153,2	297,3	330,5	379,5	400,4
	154,3	325	355,9	381,3	398,6
Média	156,8	319	352,6	367,3	408
Desvio Padrão	± 3	± 14	± 12	± 12	± 12

A figura 27 e a tabela 5 apresentam os resultados dos testes de tração das condições analisadas. Os resultados da liga de alta entropia CrMnFeCoNi processada por conformação por spray apresentaram bons valores médios em termos de limite de escoamento, resistência à tração e alongamento. A resistência ao escoamento média, a resistência à tração e os valores de alongamento da liga CrMnFeCoNi bruta de spray são 319,0 MPa, 671,7 MPa e 43,6%, respectivamente. Pode ser observado em [27] que a resistência mecânica da liga de alta entropia CrMnFeCoNi produzida por fusão a arco é consideravelmente menor, com um limite de escoamento e resistência à tração de 200 MPa e 550 MPa, respectivamente. No entanto, com um maior alongamento, cerca de 60%.

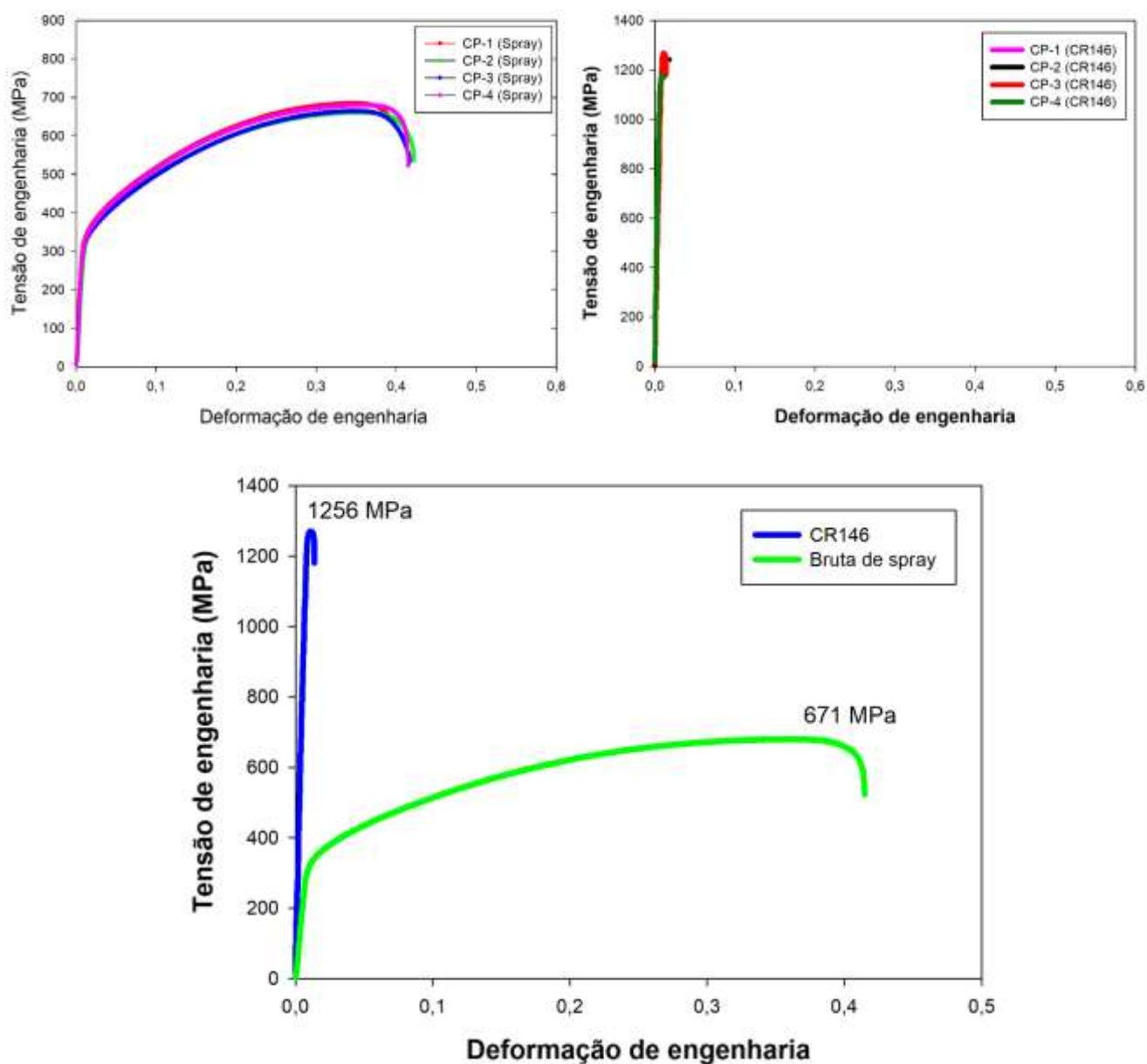


Figura 27: Curvas tensão de engenharia x deformação de engenharia obtidas através dos ensaios de tração das ligas (a) CrMnFeCoNi na condição bruta de spray, (b) CrMnFeCoNi CR146 e (c) comparação entre as duas.

Tabela 5. Propriedades mecânicas de tração da liga CrMnFeCoNi nas condições bruta de spray e CR146.

	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
CrMnFeCoNi Bruta de spray	41,7 ± 3,6	319,0 ± 7,2	671,7 ± 10,7	43,6 ± 1,0
CrMnFeCoNi CR146	-	1248 ± 17,2	1256 ± 18,9	0,8 ± 0,2

Além disso, observou-se que na amostra bruta de spray, o aumento da resistência mecânica não foi acompanhado por uma diminuição da ductilidade, isto é, sem uma redução elevada no alongamento. O aumento da resistência mecânica, acompanhado por maior ductilidade, é resultado do refino do tamanho dos grãos causado pelo processo de conformação por spray. Uma característica interessante que pode ser observada nas curvas tensão-deformação da liga CrMnFeCoNi bruta de spray, é a capacidade de encruamento. Neste caso, o limite de resistência à tração foi superior a duas vezes ao seu limite de escoamento. A figura 28 mostra as curvas de tensão verdadeira x tensão verdadeira da liga CrMnFeCoNi na região de deformação plástica, que foram ajustadas de acordo com a equação de Hollomon (equação 3).

$$\sigma = K \epsilon^n \quad (3)$$

No qual "n" é o coeficiente de encruamento e "K" é uma constante. Os resultados dos valores de "K" e "n" ajustados para cada curva estão mostrados na tabela 6. Pode-se observar que os valores médios dos coeficientes de encruamento foram de 0,38 para a condição bruta de spray. Portanto, pode-se observar que a liga CrMnFeCoNi apresenta um elevado coeficiente de encruamento combinado com alta ductilidade, o que a torna uma liga interessante para ser endurecida por laminação a frio. Outra característica interessante, observada através dos ensaios mecânicos de tração da liga CrMnFeCoNi na condição bruta de spray, é o seu baixo módulo de elasticidade (tabela 5), da ordem de 40 GPa. Esta característica

mecânica pode ser interessante para aplicações que requerem baixo módulo de elasticidade como, por exemplo, no setor de próteses ortopédicas.

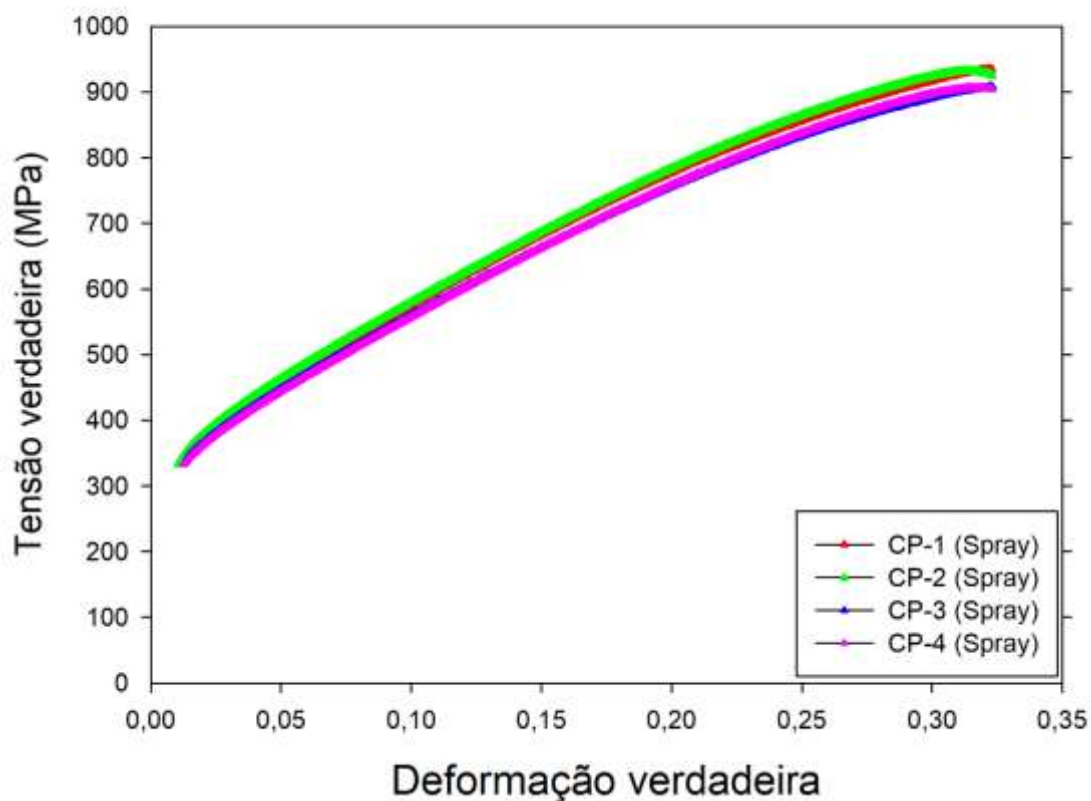


Figura 28: Curvas tensão verdadeira x deformação verdadeira da parte plástica da liga CrMnFeCoNi conformada por spray.

Tabela 6. Parâmetros da equação de Hollomon "K" e "n" ajustados para a condição bruta de spray.

Bruta de spray			
	K (MPa)	n	R ²
CP-1	1439,60	0,38	0,99
CP-2	1403,70	0,38	0,99
CP-3	1414,50	0,39	0,99
CP-4	1427,19	0,38	0,99
média	1421,25 ± 15,55	0,38 ± 0,01	

A deformação de CR146 resultou em um aumento alto no limite de escoamento e na resistência à tração ao custo da ductilidade. A amostra laminada a frio não apresentou alongamento, portanto, os valores de escoamento e resistência à tração foram o mesmo, cerca de 1256 MPa. Um bom equilíbrio entre limite de escoamento, resistência à tração e alongamento na LAE CrMnFeCoNi foi encontrado em [22] com 930 MPa, 1021 MPa e 19%, respectivamente, obtidos pela laminação a frio em deformação próxima mas com recozimento em 650°C por 1 h. No entanto, na pesquisa de [22], a microestrutura da LAE CrMnFeCoNi deformada por laminação a frio severa (SCR) apresentou apenas estruturas celulares oriundas dos emaranhados de discordâncias, enquanto as maclas de deformação não foram observadas.

No presente trabalho, o aumento da microdureza para 408 HV e da resistência à tração para 1256 MPa na LAE CrMnFeCoNi foi associado ao encruamento, a mudança na forma dos grãos, que ficaram mais achatados, e à maclação. A figura 27 demonstrou como a LAE aumentou seu limite de escoamento e resistência à tração com o aumento da deformação provocada pela laminação a frio. A deformação da CR146 resultou em um alto aumento da dureza, limite de escoamento, limite de resistência à tração e em uma redução da ductilidade. O encruamento é explicado com base nas interações entre discordâncias [92]. A densidade de discordâncias nas LAE aumentou com o aumento da deformação na laminação a frio, fato observado na figura 24. Antes de encruar, a LAE bruta de spray mostrou poucas discordâncias (figura 24a). Posteriormente, à medida que o material foi laminado a frio, a densidade de discordâncias na estrutura cristalina aumentou (figura 24b). Isso se deve à multiplicação de discordâncias ou à formação de novas discordâncias [90]. Com o aumento de discordâncias, a distância média entre as discordâncias diminuiu, ou seja, as discordâncias ficaram gradativamente mais próximas umas das outras. Em geral, a maioria das interações de discordâncias é repulsiva, portanto, o movimento de uma discordância é dificultado pela presença de outras discordâncias [90]. À medida que o encruamento aumenta (a densidade de discordâncias aumenta), a resistência ao movimento das discordâncias causada por outras discordâncias aumenta. Assim, a tensão imposta necessária para deformar a LAE aumentou.

Daí o aumento da dureza e da resistência à tração. O encruamento é comumente usado para melhorar as propriedades mecânicas das ligas e seus efeitos podem ser removidos por tratamento térmico de recozimento, conforme discutido em [22].

Outro fator responsável pelo aumento das propriedades mecânicas foi a mudança de forma dos grãos. A figura 29 mostra essa alteração na seção longitudinal. Na figura 29a o grão está equiaxial e na figura 29b o grão está muito alongado. As setas nessas figuras indicam uma direção na qual o caminho livre para o movimento de discordância diminuiu. Ou seja, nessa direção, existem mais contornos de grãos e isso representa um número maior de barreiras ao movimento das discordâncias. Por exemplo, na direção indicada pela seta, a discordância representada por " $\perp$ " tem um caminho livre de cerca de 30 μm na condição bruta de spray. Na CR146, na mesma direção, a discordância " $\perp$ " possui cerca de seis barreiras impostas pelos limites dos grãos na mesma distância de 30 μm . Analisando geometricamente, em geral os grãos alongados tornam a movimentação das discordâncias mais difíceis, o que também resulta em um aumento de resistência mecânica do material.

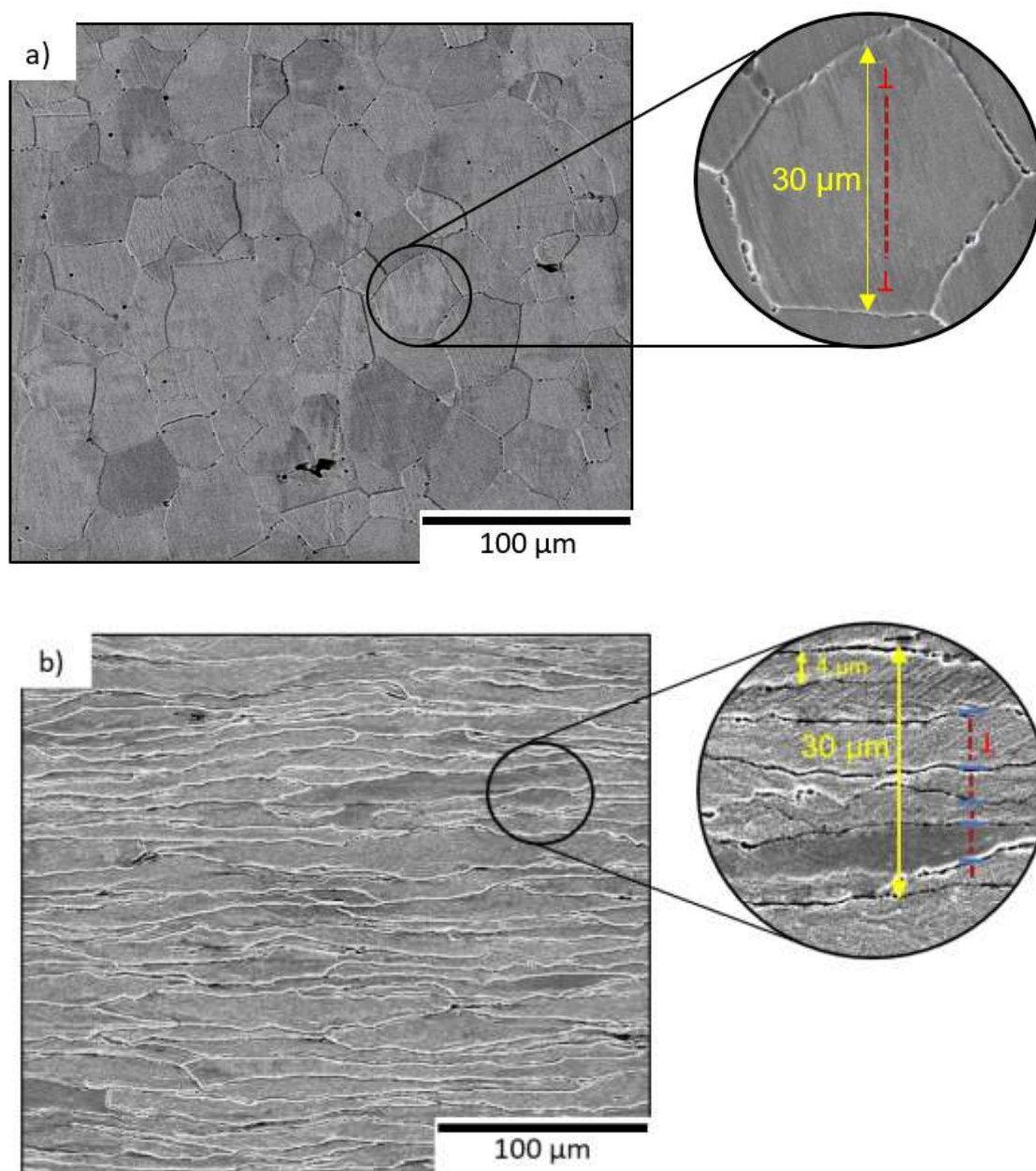


Figura 29: Imagens de MEV com uma simulação da movimentação de discordâncias em (a) na amostra bruta de spray e em (b) para a amostra CR146.

O terceiro fator que também influenciou o pronunciado aumento na resistência mecânica deste material foi a maclação. Maclas resultaram de deslocamentos atômicos produzidos a partir de forças mecânicas de cisalhamento que foram aplicadas pela laminação a frio. De acordo com [21], a maclação é a principal responsável pelo aumento de resistência mecânica da LAE CrMnFeCoNi em altas deformações, devido à presença de um grande número de contornos de maclas nos grãos. Os contornos de maclas também atuam como barreiras para o

movimento de discordâncias, como mostrado nas análises de ASTAR que evidenciaram o grau de desorientação. Barreiras para dificultar o movimento de discordâncias implicam em um aumento de resistência mecânica e dureza nas ligas [90], portanto, os três fatores citados foram os principais responsáveis por esse grande aumento na dureza e resistência à tração desta LAE.

5.6 Caracterização da superfície de fratura

A figura 30 mostra a morfologia da fratura das amostras analisadas. A fratura da liga CrMnFeCoNi na condição bruta de spray, figura 30a, mostrou a morfologia típica de materiais dúcteis policristalinos. Os *dimples* que caracterizam a fratura dúctil dessa liga podem ser vistos na figura 30b. A morfologia da fratura de CR146 é mostrada na figura 30c-d e também apresentou *dimples*, que pertence à categoria de fratura dúctil. Os *dimples* foram observados em toda a superfície da fratura. Verificou-se que os *dimples* da condição bruta de spray têm um tamanho médio calculado de $7\ \mu\text{m} \pm 2$ e são maiores que os *dimples* de CR146, que têm um tamanho médio de $3\ \mu\text{m} \pm 1$. Os *dimples* estão associados ao limite de escoamento a liga. Quanto menor o limite de escoamento, a deformação plástica da liga ocorrerá de maneira mais fácil e, portanto, os *dimples* tendem a ser maiores pra essas condições. Fato que ocorreu na condição bruta de spray. O contrário ocorre na CR146, pois o limite de escoamento é alto, portanto, os *dimples* tendem a ser menores. Em geral, para estas LAE, o limite de escoamento é inversamente proporcional ao tamanho dos *dimples*, como mencionado em [18].

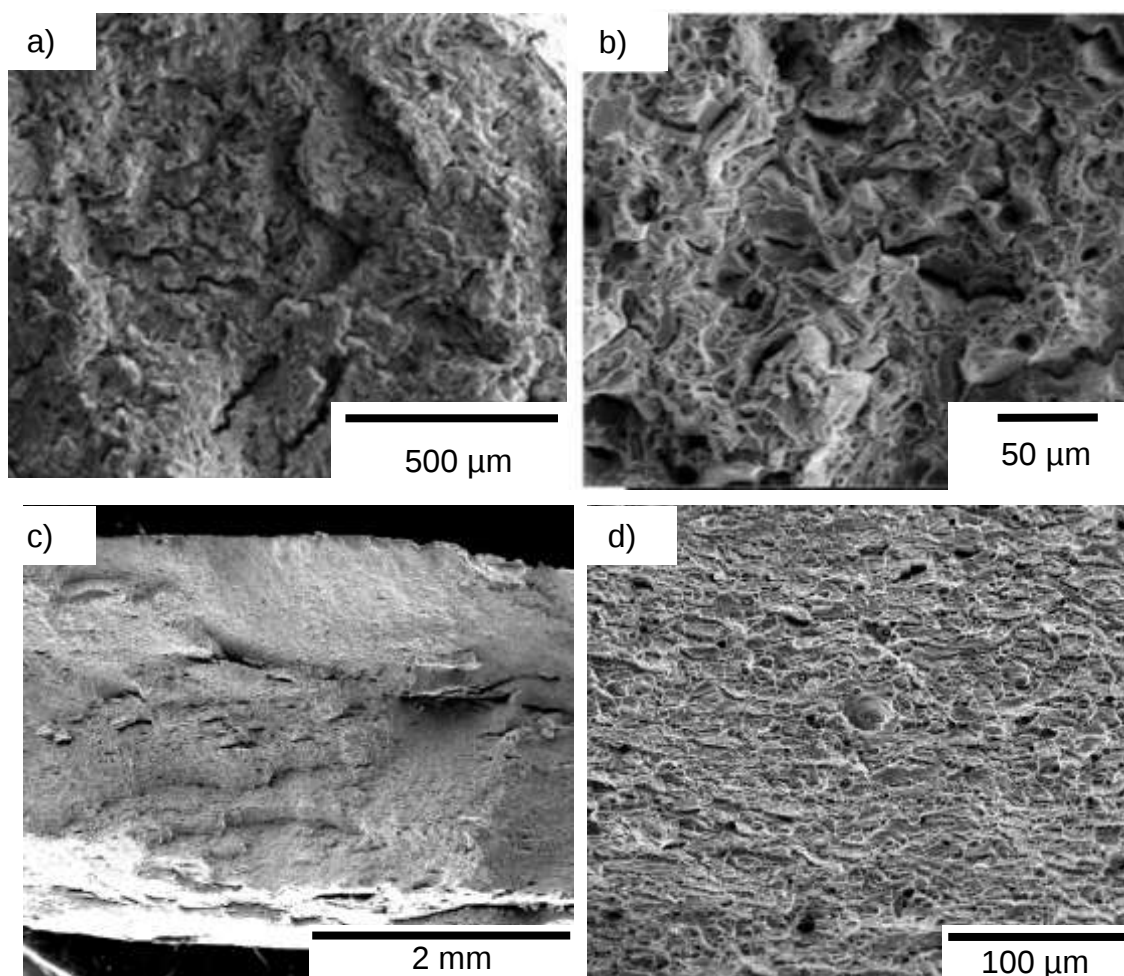
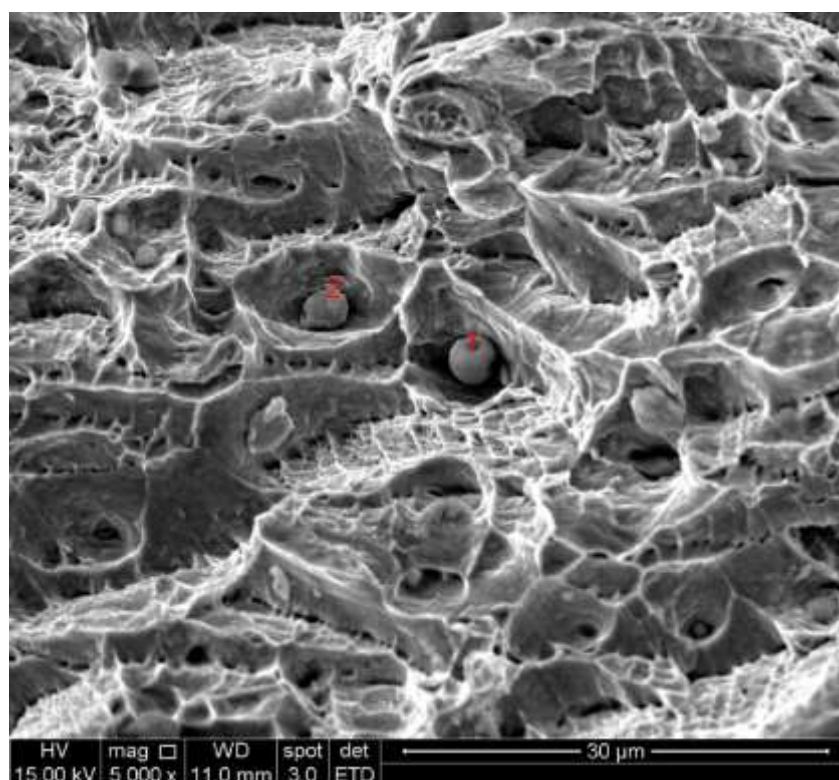


Figura 30: Imagens de MEV das fraturas (a) e (b) da liga CrMnFeCoNi na condição bruta de spray; e (c) e (d) na condição CR146.

A microfractografia por MEV na figura 31 da amostra CR146 mostra inclusões encontradas na amostra. A imagem mostra a presença de inclusões não metálicas complexas nas microcavidades da superfície de fratura. Várias dessas inclusões foram analisadas por EDX e também mostraram ser ricas em Cr, Mn e O, como mostraram os resultados na figura 17. A principal causa da perda de ductilidade na amostra CR146, mostrada no gráfico da figura 27, está relacionada ao alto encruamento em que o material se encontra. Entretanto, as inclusões encontradas na liga também podem ter afetado a nucleação das trincas e contribuído para sua propagação. Portanto, sugere-se que em alguns momentos a fratura tenha começado em inclusões maiores, seguida pela formação de vazios que cresceram em torno das demais inclusões presentes.



Inclusão 1		Inclusão 2	
Elemento	at.%	Elemento	at.%
O	46,3	O	52,3
Si	7,9	Si	2,5
Mo	0,6	Mo	0,3
S	2,4	S	2,1
Cr	7,4	Cr	15,6
Mn	24,9	Mn	17,2
Fe	3,7	Fe	1,9
Co	3,7	Co	2,4
Ni	3,2	Ni	1,6

Figura 31: Microfractografia por MEV da amostra CR146 com presença de inclusões nas microcavidades da superfície de fratura com os resultados das análises por EDX.

6 CONCLUSÕES

A liga de alta entropia CrMnFeCoNi foi preparada com sucesso pelo processo de conformação por spray. A evolução da microestrutura e o aumento de resistência mecânica nas ligas de alta entropia CrMnFeCoNi produzidas por conformação por spray foram investigadas após uma série de deformações por laminação a frio em temperatura ambiente e os seguintes resultados foram obtidos:

1. Verificou-se que a amostra de liga CrMnFeCoNi preparada por conformação por spray obteve grãos equiaxiais com distribuição homogênea de tamanho.
2. A amostra na condição bruta de spray é isenta de textura e durante a laminação a frio as amostras indicaram uma formação de textura do tipo {220}.
3. À medida que a deformação aumentava durante a laminação a frio, a fração volumétrica de maclas aumentava. E durante a laminação a frio ocorreram as interações típicas de Discordância-Discordância e outras interações de Discordância-Contornos de Maclas, com a maclação contribuindo significativamente para o aumento de resistência mecânica por causa dos contornos extras introduzidos durante a maclação, ou seja, o efeito Hall-Petch Dinâmico.
4. O resultado de microdureza da LAE CrMnFeCoNi na condição CR146 indicou um aumento 160% maior que o da condição bruta de spray. Isto é devido à presença de nanomaclas em todos os grãos da amostra CR146.
5. O resultado da liga de alta entropia CrMnFeCoNi na condição bruta de spray apresentou bons valores médios em termos de limite de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento. O limite de escoamento, a resistência à tração e os valores de alongamento desta LAE CrMnFeCoNi são 319,0 MPa, 671,7 MPa e 43,6%, respectivamente. E após 146% de deformação verdadeira, o limite de escoamento e o limite de resistência à tração foi de 1256 MPa, ao custo da ductilidade. O encruamento foi o principal responsável pela ruptura precoce sem ductilidade, mas as inclusões de óxidos ricos em Cr e Mn podem ter contribuído significativamente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B.e.a. CANTOR, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering A-Structural materials properties microstructure and processing* 375-377 (2004) 213-218.
- [2] J.W.Y.S.K.C.S.J.L.J.Y.G.T.S.C.T.T.S.C.H.T.S.Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Advanced Engineering Materials* 6(5) (2004) 299–303.
- [3] M.C. Gao, J.W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang, *High-entropy alloys*, Cham: Springer International Publishing (2016).
- [4] M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}$ high-entropy alloys, *Acta Materialia* 59(16) (2011) 6308-6317.
- [5] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys, *Intermetallics* 19(5) (2011) 698-706.
- [6] Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen, Solid solution alloys of $\text{Al Co Cr Fe Ni Ti}_x$ with excellent room-temperature mechanical properties, *Applied physics letters* 90 (2007).
- [7] M.-H. Tsai, C.-W. Wang, C.-W. Tsai, W.-J. Shen, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan, W.-W. Wu, Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization, *Journal of The Electrochemical Society* 158(11) (2011).
- [8] M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, J.W. Yeh, C.W. Tsai, A. Chuang, P.K. Liaw, Fatigue behavior of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloys, *Acta Materialia* 60(16) (2012) 5723-5734.
- [9] Y.L. Chou, Y.C. Wang, J.W. Yeh, H.C. Shih, Pitting corrosion of the high-entropy alloy $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ in chloride-containing sulphate solutions, *Corrosion Science* 52(10) (2010) 3481-3491.
- [10] N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, R.S. Chernichenko, N.Y. Yurchenko, S.V. Zherebtsov, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, Effect of thermomechanical processing on microstructure and mechanical properties of the carbon-containing CoCrFeNiMn high entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 693 (2017) 394-405.
- [11] I.S. Wani, T. Bhattacharjee, S. Sheikh, I.T. Clark, M.H. Park, T. Okawa, S. Guo, P.P. Bhattacharjee, N. Tsuji, Cold-rolling and recrystallization textures of a nano-lamellar $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ eutectic high entropy alloy, *Intermetallics* 84 (2017) 42-51.
- [12] Q.H. Tang, Y. Huang, Y.Y. Huang, X.Z. Liao, T.G. Langdon, P.Q. Dai, Hardening of an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing, *Materials Letters* 151 (2015) 126-129.
- [13] C.-W. Tsai, Y.-L. Chen, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$, *Journal of Alloys and Compounds* 486(1-2) (2009) 427-435.
- [14] Z. Wang, M.C. Gao, S.G. Ma, H.J. Yang, Z.H. Wang, M. Ziomek-Moroz, J.W. Qiao, Effect of cold rolling on the microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFe}_{1.25}\text{Ni}_{1.25}$ high-entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A* 645 (2015) 163-169.
- [15] J. Gu, M. Song, Annealing-induced abnormal hardening in a cold rolled CrMnFeCoNi high entropy alloy, *Scripta Materialia* 162 (2019) 345-349.
- [16] G.D. Sathiaraj, P.P. Bhattacharjee, Effect of cold-rolling strain on the evolution of annealing texture of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy, *Materials Characterization* 109 (2015) 189-197.

- [17] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Acta Materialia* 61(15) (2013) 5743-5755.
- [18] J. Hou, M. Zhang, S. Ma, P.K. Liaw, Y. Zhang, J. Qiao, Strengthening in Al_{0.25}CoCrFeNi high-entropy alloys by cold rolling, *Materials Science and Engineering: A* 707 (2017) 593-601.
- [19] B.C. De Cooman, K.G. Chin, J. Kim, High Mn TWIP steels for automotive applications. In *New trends and developments in automotive system engineering*, IntechOpen (2011).
- [20] M. Bönisch, Y. Wu, H. Sehitoglu, Hardening by slip-twin and twin-twin interactions in FeMnNiCoCr, *Acta Materialia* 153 (2018) 391-403.
- [21] M. Klimova, N. Stepanov, D. Shaysultanov, R. Chernichenko, N. Yurchenko, V. Sanin, S. Zherebtsov, Microstructure and Mechanical Properties Evolution of the Al, C-Containing CoCrFeNiMn-Type High-Entropy Alloy during Cold Rolling, *Materials (Basel)* 11(1) (2017).
- [22] Z. Li, L. Fu, H. Zheng, R. Yu, L. Lv, Y. Sun, X. Dong, A. Shan, Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of a Severe Cold-Rolled FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A* 50(7) (2019) 3223-3237.
- [23] Z. Qiu, C. Yao, K. Feng, Z. Li, P.K. Chu, Cryogenic deformation mechanism of CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing process, *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* 1(1) (2018) 33-39.
- [24] G. Laplanche, A. Kostka, O.M. Horst, G. Eggeler, E.P. George, Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *Acta Materialia* 118 (2016) 152-163.
- [25] M.J. Jang, S.-H. Joo, C.-W. Tsai, J.-W. Yeh, H.S. Kim, Compressive deformation behavior of CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *Metals and Materials International* 22(6) (2016) 982-986.
- [26] G.D. Sathiaraj, M.Z. Ahmed, P.P. Bhattacharjee, Microstructure and texture of heavily cold-rolled and annealed fcc equiatomic medium to high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 664 (2016) 109-119.
- [27] B. Gludovatz, E.P. George, R.O. Ritchie, Processing, Microstructure and Mechanical Properties of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy, *Jom* 67(10) (2015) 2262-2270.
- [28] J.-W. Yeh, Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys, *Jom* 67(10) (2015) 2254-2261.
- [29] B.S.Y. MURTY, J. W.; RANGANATHAN, A Brief History of Alloys and Birth of High-Entropy Alloys., *High Entropy Alloys*. Boston: Butterworth-Heinemann (2014) 1-12.
- [30] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia* 122 (2017) 448-511.
- [31] L.Y.S.D.S. MATTOS, Simulação termodinâmica de ligas de alta entropia à base de TiZrNb. , Monografia, Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio De Janeiro (2017).
- [32] J.W. Yeh, Recent progress in high entropy alloys., *Annales de Chimie Science des Materiaux* v. 31 (2006) 633-648.
- [33] S.C.S.D.S. MARQUES, Síntese e caracterização de ligas de elevada entropia configuracional (HEAs) não equiatômicas. , Monografia, Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio De Janeiro (2016).
- [34] E.J. Pickering, N.G. Jones, High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects, *International Materials Reviews* 61(3) (2016) 183-202.
- [35] E.J. Pickering, R. Muñoz-Moreno, H.J. Stone, N.G. Jones, Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi, *Scripta Materialia* 113 (2016) 106-109.
- [36] K.Y.T. TSAI, M. H.; YEH, J. W. , Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. , *Acta Materialia* 61 (2013) 4887-4897.
- [37] B. Gludovatz, A. Hohenwarther, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science* 345(6201) (2014) 1153-8.
- [38] S.M.a.W. Steurer, *Acta Materialia* 106 (2016) 87–97.
- [39] E.P.G. A. Gali, *Intermetallics* 39 (2013) 74–78.

- [40] D.Y.L.a.Y. Zhang, *Intermetallics* 70 (2016) 24–28.
- [41] J.-W.Y. C.-Y. Hsu, S.-K. Chen, T.-T. Shun *Metall. Trans. A*, 35A (2004) 1465–1469.
- [42] B.Y. Y. Shi, X. Xie, J. Brechtel, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, *Corros. Sci.* 119 (2017) 33–45.
- [43] P.K.L. W. Zhang, and Y. Zhang *Sci. China Mater* 61 (2018) 2–22.
- [44] L.R. Owen, E.J. Pickering, H.Y. Playford, H.J. Stone, M.G. Tucker, N.G. Jones, An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *Acta Materialia* 122 (2017) 11–18.
- [45] F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, E.P. George, Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures, *Acta Materialia* 112 (2016) 40–52.
- [46] M. Laurent-Brocq, A. Akhatova, L. Perrière, S. Chebini, X. Sauvage, E. Leroy, Y. Champion, Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy, *Acta Materialia* 88 (2015) 355–365.
- [47] Q. Ye, K. Feng, Z. Li, F. Lu, R. Li, J. Huang, Y. Wu, Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating, *Applied Surface Science* 396 (2017) 1420–1426.
- [48] M.-G. Jo, H.-J. Kim, M. Kang, P.P. Madakashira, E.S. Park, J.-Y. Suh, D.-I. Kim, S.-T. Hong, H.N. Han, Microstructure and mechanical properties of friction stir welded and laser welded high entropy alloy CrMnFeCoNi, *Metals and Materials International* 24(1) (2018) 73–83.
- [49] S. Xiang, H. Luan, J. Wu, K.-F. Yao, J. Li, X. Liu, Y. Tian, W. Mao, H. Bai, G. Le, Q. Li, Microstructures and mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloys fabricated using laser metal deposition technique, *Journal of Alloys and Compounds* 773 (2019) 387–392.
- [50] Z. Zhang, M.M. Mao, J. Wang, B. Gludovatz, Z. Zhang, S.X. Mao, E.P. George, Q. Yu, R.O. Ritchie, Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi, *Nat Commun* 6 (2015) 10143.
- [51] J. Pang, T. Xiong, X. Wei, Z. Zhu, B. Zhang, Y. Zhou, X. Shao, Q. Jin, S. Zheng, X. Ma, Oxide MnCr2O4 induced pitting corrosion in high entropy alloy CrMnFeCoNi, *Materialia* 6 (2019).
- [52] Z. Wu, S.A. David, Z. Feng, H. Bei, Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy, *Scripta Materialia* 124 (2016) 81–85.
- [53] J.H. H. Shahmir, Z. Lu, M. Kawasaki, T.G. Langdon, , vol., pp. , *Mater. Sci. Eng. A* 676 (2016) 294–303.
- [54] L.F. Z. Li, B. Fu, A. Shan, *Mater. Sci. Eng. A* 558 (2012) 309–18.
- [55] R.Z. Valiev, *Nat. Mater* 3 (2004) 511–16.
- [56] R.K. A. Azushima, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D., P.G. Lahoti, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, *Cirp Ann – Manuf. Techn* 57 (2008) 716–35.
- [57] T.G.L. A.P. Zhilyaev, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 893–979.
- [58] R.Z.V. R.K. Islamgaliev, and I.V. Alexandrov *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103–89.
- [59] B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker, E.P. George, H. Clemens, R. Pippan, A. Hohenwarter, Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation, *Acta Materialia* 96 (2015) 258–268.
- [60] T.M. H. Shahmir, J. He, Z. Lu, M. Kawasaki, T.G., Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* 705 (2017) 411–19.
- [61] H.B. Z. Wu, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George *Intermetallics* 46 (2014) 131–40.
- [62] L.M.F. W. Zhou, P. Liu, X.D. Xu, B. Chen, G.Z. Zhu, X.D., A.D.S. Wang, M.W. Chen, pp., *Intermetallics* 85 (2017) 90–97.
- [63] L. Wang, W. Lu, J. Qin, F. Zhang, D. Zhang, Microstructure and mechanical properties of cold-rolled TiNbTaZr biomedical β titanium alloy, *Materials Science and Engineering: A* 490(1-2) (2008) 421–426.

- [64] P. Kusakin, A. Belyakov, C. Haase, R. Kaibyshev, D.A. Molodov, Microstructure evolution and strengthening mechanisms of Fe–23Mn–0.3C–1.5Al TWIP steel during cold rolling, *Materials Science and Engineering: A* 617 (2014) 52–60.
- [65] T.B. I.S. Wani, S. Sheikh, Y.P. Lu, S. Chatterjee, P.P. Bhattacharjee, S. Guo, N. Tsuji *Mater. Res. Lett* 4 (2016) 174–79.
- [66] J. Su, D. Raabe, Z. Li, Hierarchical microstructure design to tune the mechanical behavior of an interstitial TRIP-TWIP high-entropy alloy, *Acta Materialia* 163 (2019) 40–54.
- [67] G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company (1.981) 145–183.
- [68] J.C.S.Z.D.B. Santos, AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE AÇO TRIP-TWIP EM ESCALA PILOTO, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Mians Gerais (2014).
- [69] J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, Z.P. Lu, A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties, *Acta Materialia* 102 (2016) 187–196.
- [70] T. Cao, J. Shang, J. Zhao, C. Cheng, R. Wang, H. Wang, The influence of Al elements on the structure and the creep behavior of Al x CoCrFeNi high entropy alloys, *Materials Letters* 164 (2016) 344–347.
- [71] S. Chen, X. Xie, B. Chen, J. Qiao, Y. Zhang, Y. Ren, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Effects of Temperature on Serrated Flows of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy, *Jom* 67(10) (2015) 2314–2320.
- [72] H.M. Daoud, A.M. Manzoni, N. Wanderka, U. Glatzel, High-Temperature Tensile Strength of Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ Compositionally Complex Alloy (High-Entropy Alloy), *Jom* 67(10) (2015) 2271–2277.
- [73] S.G.R.J. L., Caracterização microestrutural, mecânica e tratamento térmico da liga AA-6082 obtida pelo processo de conformação por spray, Dissertação de Mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, autarquia associada à Universidade de São Paulo (2010).
- [74] C. Cui, U. Fritsching, A. Schulz, R. Tinscher, K. Bauckhage, P. Mayr, Spray forming of homogeneous 100Cr6 bearing steel billets, *Journal of Materials Processing Technology* 168(3) (2005) 496–504.
- [75] A. LEATHAM, Spray forming: alloys, products and markets, *Metal Powder Report* 54 (1999) 28–37.
- [76] A. LAWLEY, Melt atomization and spray deposition—Quo Vadis, K. Bauckhage, V. Uhlenwinkel, U. Fritsching (Eds.), *Spray Deposition and Melt Atomization SDMA*. Universitat Bremen, Bremen, "Germany, (2000) 3–15.
- [77] D.B.e.a. GUERRA, Microstructure of a recycled AA7050 alloy processed by spray forming followed by hot extrusion and rotary swaging: Gefüge einer

53

sprühkompaktierten, heißextrudierten und rundgekneteten Recycling-Aluminiumlegierung AA7050, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 45 (2014) 568–573.

- [78] V.e.a. LACHENICHT, Spray forming—a promising process for making high-quality steels and alloys, *Metallurgist* 54 (2011) 656–668.
- [79] G.e.a. ZEPON, Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process, *Materials & Design* 83 (2015) 214–223.
- [80] G. Zepon, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, C. Bolfarini, Solidification Sequence of Spray-Formed Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47(2) (2015) 842–851.
- [81] J.G. MI, P. S. , Modelling the shape and thermal dynamics of Ni superalloy rings during spray forming Part 1: Shape modelling—Droplet deposition, splashing and redeposition, *Acta Materialia* 56 (2008) 1588–1596.

- [82] T.T.e.a. MATSUO, Sliding wear of spray-formed high-chromium white cast iron alloys, *Wear* 259 (2005) 445-452.
- [83] T. Ungár, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, *Scripta Materialia* 51(8) (2004) 777-781.
- [84] Q. Tang, Y. Huang, H. Cheng, X. Liao, T.G. Langdon, P. Dai, The effect of grain size on the annealing-induced phase transformation in an Al 0.3 CoCrFeNi high entropy alloy, *Materials & Design* 105 (2016) 381-385.
- [85] S.J. Sun, Y.Z. Tian, H.R. Lin, H.J. Yang, X.G. Dong, Y.H. Wang, Z.F. Zhang, Achieving high ductility in the 1.7 GPa grade CoCrFeMnNi high-entropy alloy at 77 K, *Materials Science and Engineering: A* 740-741 (2019) 336-341.
- [86] W.H. Liu, Y. Wu, J.Y. He, T.G. Nieh, Z.P. Lu, Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy, *Scripta Materialia* 68(7) (2013) 526-529.
- [87] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press, 2 (2009).
- [88] H. Idrissi, K. Renard, D. Schryvers, P.J. Jacques, On the relationship between the twin internal structure and the work-hardening rate of TWIP steels, *Scripta Materialia* 63(10) (2010) 961-964.
- [89] B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Twinning-induced plasticity (TWIP) steels, *Acta Materialia* 142 (2018) 283-362.
- [90] O. Bouaziz, S. Allain, Y. Estrin, Effect of pre-strain at elevated temperature on strain hardening of twinning-induced plasticity steels, *Scripta Materialia* 62(9) (2010) 713-715.
- [91] F. de las Cuevas, M. Reis, A. Ferraiuolo, G. Pratolongo, L.P. Karjalainen, J. Alkorta, J. Gil Sevillano, Hall-Petch Relationship of a TWIP Steel, *Key Engineering Materials* 423 (2009) 147-152.
- [92] W.D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, New York: John Wiley & Sons. 7 (2007) 188-190.
- [93] K. Renard, H. Idrissi, D. Schryvers, P.J. Jacques, On the stress state dependence of the twinning rate and work hardening in twinning-induced plasticity steels, *Scripta Materialia* 66(12) (2012) 966-971.
- [94] H. Idrissi, L. Ryelandt, M. Veron, D. Schryvers, P.J. Jacques, Is there a relationship between the stacking fault character and the activated mode of plasticity of Fe–Mn-based austenitic steels, *Scripta Materialia* 60 (2009) 941-944.
- [95] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, S.M. Monir-Vaghefi, Flow stress analysis of TWIP steel via the XRD measurement of dislocation density, *Materials Science and Engineering: A* 527(10-11) (2010) 2759-2763.
- [96] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, Grain Size Dependence of the Flow Stress of TWIP Steel, *Materials Science Forum* 654-656 (2010) 294-297.
- [97] L. CHEN, H.S. KIM, S.K. KIM, B.C.D. COOMAN, Localized Deformation due to Portevin–LeChatelier Effect in 18Mn–0.6C TWIP Austenitic Steel, *ISIJ International* 47 (2007) 1804–1812.
- [98] Z. Li, S. Zhao, H. Diao, P.K. Liaw, M.A. Meyers, High-velocity deformation of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure, *Sci Rep* 7 (2017) 42742.
- [99] O. Bouaziz, S. Allain, C. Scott, Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels, *Scripta Materialia* 58(6) (2008) 484-487.
- [100] I. Gutierrez-Urrutia, D. Raabe, Grain size effect on strain hardening in twinning-induced plasticity steels, *Scripta Materialia* 66(12) (2012) 992-996.